BAND 131 APRIL 1953 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
Jun 22 '53

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln
Wintgen, R. und H. Duyster, Der Gültigkeitsbereich von Zsigmondys Keimmethode zur Herstellung von Goldsolen abgestufter Teilchengröße 1

Aus dem Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison (Frankreich)
Hugel, G., Viskosität und Struktur organischer Verbindungen (mit 4 Abb.) 4

Aus dem physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen
Pawlowski, J., Rheologische Vorgänge als ein mechanisch-thermodynamisches Problem . 11

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lórand Universität Budapest
László, Z., Zur Elektroosmose im Wechselfeld, IV. Mitteilung (mit 2 Abb.) 18

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Debrecen (Ungarn)
Imre, L., Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktions-Kinetik [I. Teil: Kinetik der Ausfällung von Ionen an kristallinen Oberflächen] (mit 4 Abb.) 21

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für Bodenkunde Gießen (Direktor Prof. Dr. H. Kuron)
Lüttmer, J. H., Zur Schlickbildung im Mündungsgebiet der Ems 38

Aus dem chemischen Institut der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie (Osaka, Japan)
Tyuzyo, Kiyosi, Über die Berechnung des Assoziationsgrades flüssiger Verbindungen aus Viskositäten (mit 1 Abb.) 40

Patent-Berichte

Waeser, B. (Elmshorn), Ionenaustauscher . 41

Berichtigung

Treiber, E. (Graz), Die Lichtabsorption der Zellulose und ihrer Derivate, Kolloid-Zeitschrift **130,** 39 (1953) 46

Bücherbesprechungen 46

Referate 50

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 131 April 1953 Heft 1

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Der Gültigkeitsbereich von Zsigmondys Keimmethode zur Herstellung von Goldsolen abgestufter Teilchengröße

Von R. Wintgen und H. Duyster

(Eingegangen am 3. März 1953)

Von den zahlreichen Methoden zur Herstellung von Goldhydrosolen führt die auf Faraday zurückgehende Reduktion von Goldsalzlösungen mit ätherischer Phosphor-Lösung zu besonders feinen Teilchen. Setzt man von einem solchen Au_P-Sol wechselnde Mengen zu einer wäßrigen Lösung von $AuCl_4H \cdot 4H_2O$ mit einem kleinen Überschuß von K_2CO_3 und fügt als Reduktionsmittel eine wäßrige Lösung von $NH_2OH \cdot HCl$ hinzu, so erhält man Goldsole, die um so feinteiliger sind, je mehr Au_P-Sol zugesetzt wurde. Diese Erscheinung beruht nach Zsigmondy (1) darauf, daß bei Zusatz von $NH_2OH \cdot HCl$ keine neuen Goldteilchen entstehen, vielmehr wachsen die in dem zugefügten Au_P-Sol, dem Keimsol, bereits vorhandenen amikroskopischen Goldteilchen nur heran; die Geschwindigkeit des Keimwachstums ist weit größer als die Geschwindigkeit der Keimbildung. In den nach diesem Keimverfahren hergestellten Goldsolen ist also die Zahl der Goldteilchen gleich der Zahl der Goldteilchen in der benutzten Menge des Keimsols, sie werden also um so weniger zahlreich, aber um so größer sein, je weniger Keimsol unter sonst gleichen Bedingungen zugesetzt wurde. Durch Variieren der Menge des zugesetzten Keimsols kann man also nach dieser Methode Goldsole abgestufter Teilchengröße herstellen, wie durch eine Reihe von Untersuchungen (2) mehr oder weniger genau bestätigt wurde.

Die Gültigkeit des Keimgesetzes setzt, wie oben erwähnt, voraus, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit des Keimwachstums die Geschwindigkeit der Keimbildung weit übertrifft. Die Wahrscheinlichkeit hierfür wird mit abnehmender Menge der zugesetzten Keimlösung natürlich immer geringer. Man braucht nur daran zu denken, daß bei wenig Keimen der Diffusionsweg und damit die Diffusionszeit für das an die Keime heranzuschaffende iondisperse Gold größer wird als bei vielen Keimen; bei extrem wenig Keimen wird also die Geschwindigkeit des Keimwachstums so klein sein können, daß die an sich kleine Geschwindigkeit der Keimbildung ihr gegenüber doch ins Gewicht fällt. Je weniger Keime einem Reduktionsgemisch zugesetzt werden, um so größer ist die Gefahr, daß bei der Reduktion sich neue Keime bilden und das Keimgesetz nicht mehr gilt.

Die Gültigkeitsgrenze der Keimmethode bei der Herstellung von Goldsolen festzustellen, war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, über deren Ergebnis in anderem Zusammenhang bereits kurz auf der letzten Tagung der Kolloid-Gesellschaft berichtet wurde. (3)

In Anlehnung an Zsigmondy (4) bedienten wir uns bei der Herstellung der Sole folgender Ausgangslösungen:

Lösung A. 6 g $AuCl_4H \cdot 4H_2O$ zu 1 Liter in Wasser gelöst (2,8712 mg Au in 1 cm³).
Lösung B. 0,18 normal K_2CO_3-Lösung.
Lösung C. Gesättigte ätherische Lösung von gelbem Phosphor mit Äther auf das 5fache verdünnt.
Lösung D. 0,27 g $NH_2OH \cdot HCl$ zu 1 Liter in Wasser gelöst.

Herstellung der Keimsole. In einem 300 cm³ fassenden Erlenmeyer-Kolben kommen 1,25 cm³ Lösung A, dann 60 cm³ Wasser, dann 1,5 cm³ Lösung B, dann 0,5 cm³ Lösung C. Nach einiger Zeit beginnt schon in der Kälte die Reduktion. Sie wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann der Äther durch langsames Durchleiten eines durch Watte filtrierten Luftstromes entfernt. Zum Schluß wird, da die Keimlösung bei unseren Versuchen wochenlang haltbar sein muß, zum Sterilisieren noch ein Tropfen Perhydrol zugegeben, weiter in der Wärme noch einige Zeit Luft durchgeleitet und nach dem Erkalten auf 100 cm³ aufgefüllt.

Herstellung der Sole. In ein Becherglas von 500 cm³ zu 1,25 cm³ Lösung A erst 48,25 cm³ Wasser, dann 0,5 cm³ Lösung B, zusammen also 50 cm³, dann die in der Tabelle bei jedem Versuch angegebenen c' cm³ zur bequemen Dosierung passend verdünnten Keimsols. Schließlich erfolgt unter gutem Durchrühren mit einem kräftig wirkenden Rührer die Zugabe von $(50\text{-}c')$ cm³ Lösung D. Gesamtvolumen des fertigen Sols also

immer 100 cm³. Bei der Herstellung der Sole III 14 und III 15 (aber nicht ihrer Keimlösung) verwandten wir, wie weiter unten begründet, Lösung A in der 5fachen, bei Sole III 16 in der 8fachen Konzentration.

Alle Versuche wurden ausgeführt unter Innehaltung der bereits in der zitierten Monographie (4) angeführten Vorsichtsmaßregeln, die wir noch durch folgende Angaben ergänzen können. Es empfiehlt sich, in möglichst reiner Zimmerluft bei geöffneten Fenstern zu arbeiten. Schädlich sind besonders Gasflammen, auch nur Spuren von Ammoniak und namentlich Schwefelwasserstoff, schädlich auch selbst winzige, mit bloßem Auge nicht erkennbare Kratzer auf der Wand der Reaktionsgefäße. Benutzung von Glasstäben und mechanisches Säubern der Gefäße ist daher zu vermeiden. Die letzten Spuren der zur Reinigung verwandten Chemikalien werden von den Wänden der benutzten Gefäße (auch der Meßpipetten) hartnäckig festgehalten und können durch Ausspülen mit kaltem Wasser nur unzuverlässig, durch heißes Wasser aber sicher beseitigt werden. Kurz vor dem Gebrauch werden alle Geräte mindestens 10 Minuten lang ausgedämpft. Das zur Dampfbereitung benutzte Wasser erhält einen Zusatz von je einer Messerspitze Kaliumpermanganat und Natriumhydroxyd. Besonders kommt es bei der Herstellung der Sole (natürlich auch der Lösungen A, B und D) auf die Beschaffenheit des Wassers an. Spezifische Leitfähigkeit und Oberflächenspannung sind kein Kriterium für seine Brauchbarkeit, wie folgende Zahlen zeigen.

$\varkappa$	σ	
$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	72,44 dyn/cm	brauchbar
$5{,}6 \cdot$ „	69,61 „	unbrauchbar

Am besten bewährte sich eine besondere, kontinuierlich arbeitende, rein metallene, elektrisch geheizte Destilliervorrichtung. Die K_2CO_3-Lösung B hält sich selbst in Flaschen aus Jenaer Glas, das natürlich bei allen unseren Gefäßen ausschließlich angewandt wurde, höchstens 14 Tage lang. $AuCl_4H$-Lösung in der Konzentration der Lösung A erleidet keine Veränderung, auch bei wochenlangem Stehen, aber verdünntere mit K_2CO_3 neutralisierte Lösungen werden beim Stehen unbrauchbar zum Arbeiten nach der Keimmethode. Deshalb sind wir in unserer eingangs gegebenen Arbeitsvorschrift von Zsigmondys Originalmethode abgewichen und haben keinen Vorrat verdünnter, neutralisierter Goldlösung hergestellt, sondern bei jedem Versuch die dazu nötige Menge frisch bereitet. Auch wurde die Reduktionslösung D nicht tropfenweise, sondern in einem Guß zugegeben, sonst werden die grobdispersen Sole, wie sich an der unterschiedlichen Farbe der Teilchen im Ultramikroskop und an der unscharfen Grenze bei der Sedimentation zeigte, deutlich heterodispers. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln fielen doch noch einige in der Tabelle nicht aufgeführte Sole ganz aus der Reihe, und zwar war dann die Teilchenzahl mit ganz wenigen Ausnahmen zu groß, hauptsächlich vielleicht wegen Anwesenheit von Staubkeimen aus der Zimmerluft. Die Reproduzierbarkeit kann an den mit Keimsol III hergestellten Parallelversuchen 3,4; 6,7; 8,9; 12, 13 abgeschätzt werden. K. Hiege, der allerdings H_2O_2 als Reduktionsmittel anwandte, empfahl (l. c.) zur Herabsetzung des Keimbildungsvermögens die Zugabe von rd. $^1/_{100}$ Milliäquivalent Ferri- oder Ferrocyankalium pro Liter. Wir konnten einen derartigen Einfluß nicht feststellen. So zeigt Sol III 8 ohne Zusatz, Sol III 9 mit Zusatz von Ferricyankalium keinen wesentlichen Unterschied in der Teilchenzahl. Das Aussehen unserer Sole stimmte mit den Abbildungen in den Farbtafeln Zsigmondys (5), die allerdings ein kleineres Gebiet umfassen, überein.

Zur Ermittlung der Teilchenzahl diente ein Spalt-Immersions-Ultramikroskop von Siedentopf-Zsigmondy. Das Volumen des Auszählraumes betrug bei allen Zählungen $\varphi = 113{,}65 \cdot 10^{-12}$ cm³, die Stromstärke in der Bogenlampe im allgemeinen 10 Ampere, bei den grobteiligen Solen aber nur 2 Ampere, weil sonst, worauf schon Westgreen (l. c.) aufmerksam machte, wegen der großen Lichtstärke leicht auch Teilchen außerhalb des Auszählraumes mit erfaßt werden. Bei diesen grobteiligen Solen ist auch die Gefahr der Veränderung während des Auszählens besonders groß. Es empfiehlt sich daher, während des Zählens etwa alle 5 Minuten mit dem Sol durchzuspülen. Die Auszählung erfolgte nach passender Verdünnung des Sols teilweise wie üblich, teilweise halbautomatisch (6) unter Benutzung eines Synchronmotors und von Zählrelais. Zur Kontrolle der Zählungen wurde bei einer Reihe von Solen aus dem Mittelwert der gemessenen Teilchenzahlen nach v. Smoluchowsky ihre relative Häufigkeit berechnet und mit den gefundenen Werten in guter Übereinstimmung gefunden.

Bei zu kleinen Teilchen wird die Auszählung der Sole schwierig, z. B. bei Sol II 1 der Tabelle mit dem relativ hohen Keimsolzusatz von 0,195 cm³. Sol III 14 mit einem noch rund 10mal größeren Keimsolzusatz wäre überhaupt nicht mehr auszählbar gewesen. Hier wurde deshalb zur Vergrößerung der Teilchen bei der Herstellung des Sols (aber nicht seiner Keimlösung) Lösung A, wie schon erwähnt, in 5facher Konzentration angewandt, ebenso bei der Herstellung von Sol III 15 und, um die Versuchsbedingungen zu variieren, bei Sol III 16 in 8facher Konzentration.

Sind bei der Herstellung eines Sols (s. Tabelle 1) c' cm³ des auf das $v$fache verdünnten Keimsols, also $c'/v = c$ cm³ unverdünntes Keimsol zugesetzt und sind im Ultramikroskop in φ ccm³ Auszählraum in dem auf das Vfache verdünnten Sol n Teilchen, im unverdünnten Sol also nV Teilchen gezählt worden, so hat 1 cm³ Keimsol nV/c Teilchen in φ cm³ Sol geliefert. Bei Gültigkeit der Keimtheorie (wenn also bei der Herstellung eines Sols keine neuen Keime entstehen, sondern die im zugesetzten Keimsol vorhandenen Keime nur heranwachsen) muß dieser Wert für alle mit demselben Keimsol hergestellten Sole konstant sein. Dies wird durch die Tabelle in einem bisher noch nicht erprobten Umfange bestätigt. Sol III 12 und III 13, mit c = rd. 10^{-4} cm³ Keimsol in 100 cm³ Reaktionsgemisch, enthalten in 1 cm³ im Mittel $0{,}726 \cdot 10^{-2}/\varphi = 6{,}39 \cdot 10^{7}$ Teilchen, d. h., das Keimgesetz gilt noch in 10^6facher Verdünnung des Keimsols oder im Gebiet von $6{,}39 \cdot 10^{13}$ (Keimsol) bis $6{,}39 \cdot 10^{7}$ Keimen in 1 cm³ Reaktionsgemisch.

Bei den Versuchen mit der größten Menge Keimsol trat die Reduktion nach Zugabe des Reduktionsmittels sofort unter intensiver Rotfärbung ein. Bei den Ansätzen mit der geringsten Menge Keimsol blieb die Lösung zuerst farblos, erst nach einigen Sekunden zeigte sich eine äußerst schwache Blaufärbung, die in weiteren Sekunden langsam aber nur wenig an Intensität zunahm.

In der Tabelle ist unter r_K und r_S der Radius der Teilchen in den Keimlösungen und den aus ihnen hergestellten Solen angegeben. In 1 cm³ Keimlösung sind $3{,}5890 \cdot 10^{-5}$ Gramm Gold und

$$n \cdot V \frac{100}{\varphi} \cdot \frac{1}{c}$$

Teilchen. Sind die Teilchen kugelig und gleich groß (was aber nach Turkewich (2) u. Mitarbeitern nur annähernd zutrifft), und ist die Dichte des Goldes 19,32, so ist

$$r_K = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{3{,}5890 \cdot 10^{-5} \varphi}{100\,\delta} \cdot \frac{c}{nV}\right)^{1/3} = 7{,}958 \cdot 10^{-7} \left(\frac{c}{nV}\right)^{1/3}$$

Wie die Werte $n \cdot V/c$ müssen daher für jedes

Tabelle 1

Keimsol	Nr.	v	c'	$c \cdot 10^5$	$n \cdot V \cdot 10^2$	$\frac{nV}{c}$	$r_K \cdot 10^7$	$r_S \cdot 10^7$
I	1	100	2,44	2 440	81,2	33,3	2,47	39,6
	2	1 000	3,05	305	10,9	35,7	2,42	77,3
II	1	10	1,95	19 500	1 290	66,2	1,97	15,8
	2	10	0,975	9 750	635	65,1	1,98	20,0
	3	10	0,488	4 880	307	62,9	2,00	25,4
	4	100	2,44	2 440	156	63,9	1,99	31,9
	5	100	1,22	1 220	76,8	63,0	2,00	40,3
	6	100	0,61	610	38,1	62,5	2,01	51,0
	7	100	0,305	305	19,8	65,0	1,98	63,4
III	1	100	0,61	610	43,1	70,7	1,93	48,9
	2	100	0,305	305	21,3	70,0	1,93	61,9
	3	1 000	2,5	250	19,9	79,6	1,85	63,3
	4	1 000	2,5	250	19,5	78,0	1,87	63,9
	5	1 000	2,0	200	15,3	76,5	1,88	69,1
	6	1 000	1,53	153	10,8	70,6	1,93	77,6
	7	1 000	1,53	153	10,7	70,0	1,93	77,8
	8	1 000	0,765	76,5	5,0	65,4	1,98	100,3
	9	1 000	0,765	76,5	5,4	70,6	1,93	97,7
	10	1 000	0,383	38,3	2,88	75,2	1,89	120,5
	11	1 000	0,191	19,1	1,387	72,6	1,91	153,7
	12	10 000	0,955	9,55	0,714	74,7	1,89	191,8
	13	10 000	0,955	9,55	0,737	77,2	1,87	189,8
	14	1	1,56	156 000	12 050	77,2	1,87	12,8
	15	10	1,95	19 500	1 485	76,1	1,88	25,7
	16	1 000	0,765	76,5	5,15	67,3	1,96	198,6

Keimsol auch die Werte r_K konstant sein. Ihr Mittelwert für die Keimsole I, II, III beträgt 2,45; 1,99; 1,91 · 10^{-7} cm, in guter Übereinstimmung mit den von Turkewich (2) nach dem Keimverfahren mit Hilfe des Elektronenmikroskops gemessenen Mittelwerten.

1 cm³ Sol enthält $\frac{n\,V}{\varphi}$ Teilchen und aus Lösung A 3,5890 · 10^{-5} · f, aus Keimlösung 3,5890 · 10^{-5} · $\frac{c}{100}$, zusammen also

$$3{,}5890 \cdot 10^{-5} \cdot \left(f + \frac{c}{100}\right)$$

Gramm Gold.

Darin ist f im allgemeinen gleich 1, nur bei den Solen III 14 und III 15 gleich 5 und bei Sol III 16 gleich 8, weil hier Lösung A in der 5- bzw. 8fachen Konzentration angewandt wurde (s. S. 2).

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{3{,}5890 \cdot 10^{-5} \varphi}{100\,\delta} \cdot \frac{c + 100 f}{n V}\right)^{1/3} = 7{,}958 \cdot 10^{-7} \left(\frac{c + 100 f}{n V}\right)^{1/3}$$

In der Versuchsreihe mit z. B. Keimsol III sind also die Keime vom Radius 1,91 · 10^{-7} cm zu Teilchen vom Radius 1,91 · 10^{-5} cm in Sol III 12 und III 13, bzw. 1,99 · 10^{-5} cm in Sol III 16 herangewachsen, also bis auf das 100fache, ohne daß das Keimgesetz seine Gültigkeit verloren hätte.

Zusammenfassung

Nach dem Keimverfahren wurde unter Benutzung eines durch Reduktion mit ätherischer Phosphorlösung erhaltenen amikroskopischen Goldkeimsols eine Reihe Goldsole abgestufter Teilchengröße hergestellt und ihre Teilchenzahl ultramikroskopisch bestimmt. Es ergab sich, daß, entsprechend der Keimtheorie, die Teilchenzahl der Sole proportional der zugesetzten Keimsolmenge wächst. Das gilt auch dann noch, wenn auf 100 cm³ zu reduzierende Goldsalzlösung nur 10^{-4} cm³ Keimsol mit 6,4·10^7 Keimen zugesetzt werden, wobei die Keime mit einem Radius von 2·10^{-7} cm zu Teilchen mit einem Radius von 2·10^{-5} cm heranwachsen.

Literatur

1) Zsigmondy, R., Z. physik. Chem. **56**, 65, 77 (1906).

2) Doerinkel, Fr., Z. anorg. Chem. **63**, 344 (1909); K. Hiege, ibid. **91**, 145 (1915); A. Westgren, ibid. **93**, 151 (1915); R. Zsigmondy, ibid. **99**, 105 (1917); G. Börjeson, Kolloid-Z. **27**, 18 (1920); L. de Broukkere und J. Casimir, Bull. Soc. Chim. belges **57**, 517 (1948); J. Turkewich, P. C. Stevenson, J. Hillier, Disc. Faraday Soc. **11**, 55 (1951).

3) Wintgen, R., Zum Wachstum kolloider Keime, Kolloid-Z. **124**, 141 (1951).

4) Zsigmondy, R. und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, S. 48ff und S. 64ff (Leipzig 1925).

5) Ostwald, Wo., Licht und Farbe in Kolloiden, S. 148/49 (Dresden und Leipzig 1924).

6) Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144 (1951).

Aus dem Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Frankreich

Viskosität und Struktur organischer Verbindungen

Von G. Hugel

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. März 1953)

1931 habe ich erstmalig (1) über Viskosität und Struktur hochmolekularer Kohlenwasserstoffe berichtet. Bei unseren Untersuchungen über Hydrierprodukte von Steinkohlenteerpechen waren uns die steilen Viskositäts-Temperaturkurven aufgefallen, und wir stellten uns damals die Frage, ob diese anomalen Kurven strukturbedingt sind. Wir haben dann durch Dehydrierung und fraktionierte Kristallisation die Konstitution dieser Hydrierungsprodukte bestimmt (2) und als mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe festgelegt. Auf dieser Basis sind anschließend systematisch die grundlegenden Verhältnisse zwischen Struktur und Viskosität in den verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen untersucht worden. Zu ungefähr gleicher Zeit wurden unter Leitung von Zorn bei der I. G. umfassende Untersuchungen über dasselbe Thema unternommen und während langer Jahre weitergeführt. In Amerika ist besonders das A. P. I.-Projekt Nr. 42 zu nennen. Die Arbeiten werden nun in der Stille der Forschungslaboratorien weitergeführt. Nur die zahlreichen Patente über synthetische Schmieröle zeugen davon. Allerdings handelt es sich nicht mehr um Kohlenwasserstoffe, da die beschränkten Möglichkeiten auf diesem Gebiete es nicht gestatten, allen Anforderungen gerecht zu werden. Hier haben wir nur zwei Prinzipien, um zu hochviskosen Produkten zu gelangen: das Molekulargewicht und die Einführung von Kohlenstoffringen. Sie unterscheiden sich aber streng voneinander durch ihr Verhalten bei höheren Temperaturen. Während die durch großes Molekulargewicht bedingte Viskosität sehr stabil ist, zerrinnt sozusagen die durch Ringbildung bedingte Viskosität in

nichts bei nur sehr geringer Temperaturerhöhung. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Viskositätserhöhung durch Einführung von Ringen direkt oder indirekt auf eine Erhöhung des Molekulargewichtes zurückzuführen, um zu einem einheitlichen Aufbauprinzip für die Viskosität zu gelangen: Assoziation oder gegenseitige Orientierung der Moleküle wurden in Betracht gezogen.

Nun sind wir zu einer präzisen Fragestellung gelangt: Von welchen strukturbedingten Eigenschaften hängt die Viskosität eigentlich ab? Vom Molekulargewicht, von der Kettenlänge, von der Bildung übermolekularer Gebilde?

Um zu einer vollständigen Klärung der Verhältnisse zu gelangen, waren wir uns von Anfang an bewußt, daß nur durch eine geeignete Auswahl von Substanzen diejenigen Tatsachen herausgearbeitet werden konnten, welche eine streng wissenschaftliche Deutung zulassen. Das war auch der schwierigste Teil der Aufgabe. Nachdem dieser einmal gelöst war, war der Rest eine Kleinigkeit.

Zuerst wollten wir uns eine eindeutige Vorstellung über die Bedeutung des Molekulargewichtes machen. Wir benötigten dazu mindestens zwei Substanzen, welche gleiche Struktur, gleiches Volumen bei derselben Temperatur, aber verschiedenes Molekulargewicht besitzen. Man denkt natürlich sofort an Verwendung von Isotopen C^{13} oder C^{14}, schweren Wasserstoff D oder Tr. Während des Krieges, als wir diese Untersuchungen begannen, kamen diese natürlich nicht in Frage. Die Feststellung aber, daß Tetraalkyl-Zinn und -Bleiverbindungen genau dasselbe Volumen besitzen, ergab eine leicht zugängliche und viel wirksamere Lösung des Problems, wegen des großen Unterschiedes der Atomgewichte dieser beiden Metalle.

In der Tabelle 1 sind die Molekularvolumen dieser zwei Verbindungsklassen zusammengestellt.

Mit Ausnahme der beiden Anfangsglieder, Zinn und Bleitetramethyl, findet man eine völlig befriedigende Übereinstimmung des entsprechenden Molekularvolumens. Das heißt mit anderen Worten, daß bei Blei- und Zinntetraalkyl-Verbindungen genau die gleiche Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit vorhanden ist. Man kann auch sagen, daß das Zinn- und das Bleiatom in ihren Organoverbindungen dieselbe Größe haben.

Tabelle 2 und Abb. 1 stellen die Werte der Viskosität dieser Verbindungen dar.

Tabelle 1

Molekular-Volumen bei 20°			
$Sn(CH_3)_4$	138,1 cm³	$Pb(CH_3)_4$	135,9 cm³
$Sn(C_2H_5)_4$	194,6	$Pb(C_2H_5)_4$	195,6
$Sn(C_3H_7)_4$	263,0	$Pb(C_3H_7)_4$	263,0
$Sn(C_4H_9)_4$	328,2	$Pb(C_4H_9)_4$	328,9
$Sn(C_5H_{11})_4$	394,2	$Pb(C_5H_{11})_4$	394,3
$Sn(C_7H_{15})_4$	528,3	$Pb(C_7H_{15})_4$	533,5

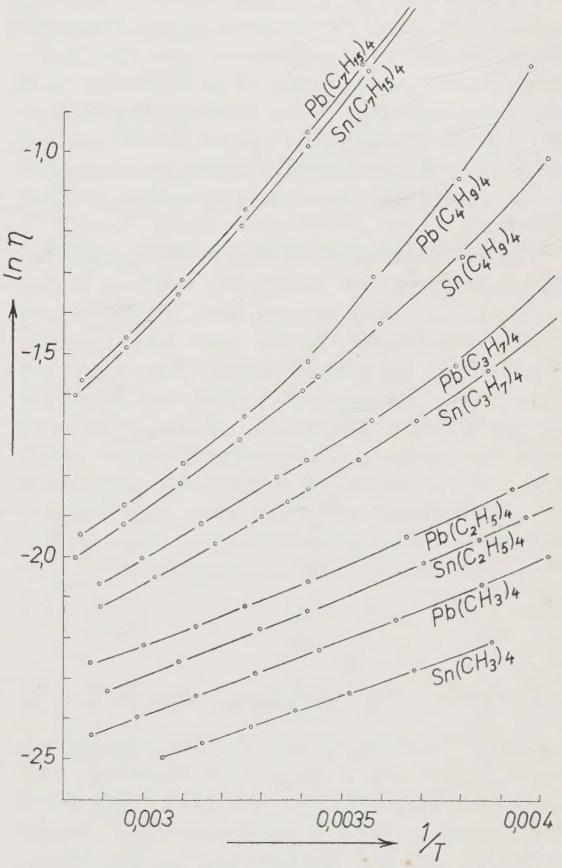


Abb. 1. Viskosität der Sn und Pb — Tetraalkyle als Funktion von 1/T

Tabelle 2

Viskosität bei 20° (mp)			
$Sn(CH_3)_4$	0,004187	$Pb(CH_3)_4$	0,005723
$Sn(C_2H_5)_4$	0,007290	$Pb(C_2H_5)_4$	0,008642
$Sn(C_4H_9)_4$	0,02610	$Pb(C_4H_9)_4$	0,03013
$Sn(C_7H_{15})_4$	0,1044	$Pb(C_7H_{15})_4$	0,1126

Die Bleiverbindungen haben eine etwas stärkere Viskosität als die Zinnverbindungen. Der Einfluß des Molekulargewichtes ist aber gering; vielleicht ist dieser geringe Unterschied in den Viskositäten der beiden Verbindungsklassen teilweise auf andere

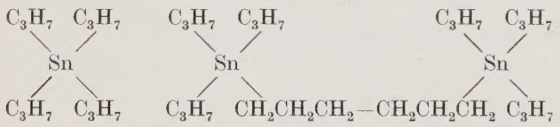
Einflüsse, die mit dem verschiedenen Bau der Zinn- und Bleiatomhüllen zusammenhängen, zurückzuführen. Aus den Ergebnissen läßt sich das empirische Gesetz ableiten:

$$\frac{M_{Pb\,R_4}}{M_{Sn\,R_4}} = 1{,}106\,\frac{\eta_{Pb\,R_4}}{\eta_{Sn\,R_4}}$$

Das Verhältnis der Molekulargewichte zweier identischer Zinn- und Bleitetraalkylverbindungen ist gleich dem ihrer Viskositäten, multipliziert mit einer Konstante.

Es gibt noch ein anderes Elementenpaar, dessen Tetraalkyl-Verbindungen dieselbe Eigentümlichkeit aufweisen wie die Zinn- und Bleiverbindungen: das Silicium und das Germanium. Wenn es uns gelungen sein wird, Germanium-tetrachlorid in genügender Menge zu beschaffen, sollen diese Untersuchungen beschleunigt weitergeführt werden.

Da die Viskosität nur sehr wenig auf das Molekulargewicht anspricht, war es naheliegend, das Anwachsen der Viskosität in einer homologen Reihe auf das Kettenwachstum zurückzuführen. Um uns ein Bild davon zu machen, haben wir folgende Versuchsreihe angesetzt: Ausgehend von unseren Organo-Zinnverbindungen wollten wir versuchen, die Moleküle paarweise so miteinander zu verbinden, daß an der Struktur nichts geändert wird. Das ist auf folgende Art und Weise möglich:



Zwei Tripropyl-Zinn-Gruppen sind durch eine Kette von 6 Kohlenstoffatomen verbunden. Das einzige, wodurch sich diese Verbindung vom Tetrapropylzinn unterscheidet, ist der Bindestrich in der Mitte, wodurch zwei Tetrapropyl-Zinngruppen fest aneinander verankert sind. Man kann annehmen, daß in der räumlichen Lagerung der Zinnatome keine entscheidende Änderung eingetreten ist. Wir wollen nun diese beiden Verbindungen unter solchen Umständen vergleichen, daß in der Volumeinheit genau dieselbe Anzahl Zinnatome vorhanden ist.

Wir stellten fest, daß dann die beiden Verbindungen ungefähr dieselbe Viskosität haben (Abb. 2).

Der wesentliche Unterschied zwischen ihnen liegt bloß in der Temperatur, bei welcher eine bestimmte Viskosität durchlaufen wird.

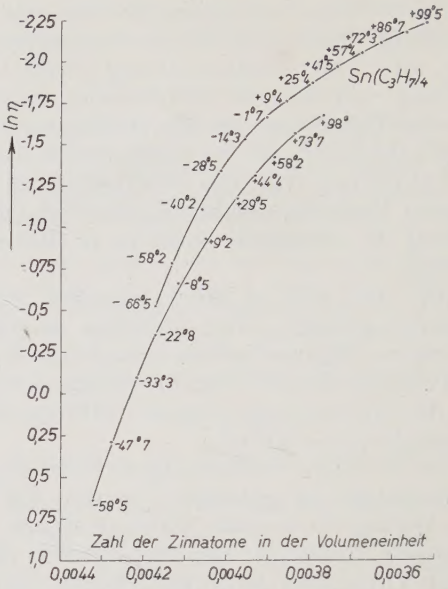


Abb. 2. Viskosität als Funktion der Zinnatomkonzentration

Die Temperaturen sind bedeutend höher für die Doppelzinnverbindung. Wir können nun daraus folgendes schließen: Durch den Zusammenschluß zweier Moleküle wird

1. an der Viskosität nur sehr wenig geändert,

2. die scheinbare Viskositätserhöhung wird durch die höheren Temperaturen vorgetäuscht, die notwendig sind, um dasselbe Molekularvolumen einzustellen.

Also bewirkt auch das Kettenwachstum keine wirkliche Viskositätserhöhung.

Nun hat Zorn eine Serie von Kohlenwasserstoffen beschrieben, deren Konstitution man sich durch systematische Wiederholung derselben Struktur gebildet vorstellen kann.

Es handelt sich um die auf der nächsten Seite folgenden verzweigtkettigen Paraffine.

Im Kohlenwasserstoff C_{24} sind drei β-Octylgruppen, in C_{32} vier, in C_{40} fünf und in C_{48} sind es sechs, welche in der gleichen Art und Weise miteinander verknüpft sind. Vergleicht man diese Kohlenwasserstoffe bei gleicher Viskosität, so stellt man fest, daß unter diesen Bedingungen die vier Kohlenwasserstoffe dieselbe Anzahl β-Octylgruppen im Einheitsvolumen besitzen. Tabelle 3 veranschaulicht dies für drei verschiedene Werte.

In dieser Tabelle bedeutet „molare Konzentration" den reziproken Wert des Molvolumens und gibt die Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit an.

C_{24}: $C_6H_{13} - CH(CH_3) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - C_8H_{17}$

C_{32}: $C_6H_{13} - CH(CH_3) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - C_8H_{17}$

C_{40}: $C_6H_{13} - CH(CH_3) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - C_8H_{17}$

C_{48}: $C_6H_{13} - CH(CH_3) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - CH_2 - CH(C_6H_{13}) - C_8H_{17}$

Tabelle 3

	$\eta = 0{,}75$ cst	$\eta = 1{,}00$ cst	$\eta = 1{,}75$ cst	Theoretisch
$\frac{\text{Mol. Konz. } C_{32}}{\text{Mol. Konz. } C_{24}}$	= 0,749	= 0,749	= 0,750	$^3/_4 = 0{,}750$
$\frac{\text{Mol. Konz. } C_{40}}{\text{Mol. Konz. } C_{32}}$	= 0,792	= 0,796	= 0,803	$^4/_5 = 0{,}800$
$\frac{\text{Mol. Konz. } C_{48}}{\text{Mol. Konz. } C_{40}}$	= 0,830	= 0,829	= 0,828	$^5/_6 = 0{,}833$

Daraufhin sind wir einen Schritt weitergegangen und haben uns die aliphatischen Kohlenwasserstoffe als eine systematische Wiederholung eines kleineren Strukturmotives angesehen und haben als kleinstes das Kohlenstoffatom betrachtet. Nimmt man also als Variablen die Viskosität einerseits und andererseits die Anzahl Kohlenstoffatome im Einheitsvolumen, so muß man eine einzige Kurve für die 4 Kohlenwasserstoffe von Zorn erhalten, da die Anzahl β-Octylgruppen im selben Verhältnis stehen wie die Anzahl Kohlenstoffatome. Abb. 3 gibt diese Kurve wieder.

Versuchsweise haben wir dann noch andere gesättigte Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise untersucht und die Werte in diese Kurve aufgenommen. Die Kohlenwasserstoffe umfassen Paraffine von C_{14} bis C_{48} mit geradliniger und verzweigter Kette. Wie man sieht, liegen sie alle auf derselben Kurve.

Wir haben also folgendes wichtiges Resultat:

Sämtliche Paraffinkohlenwasserstoffe von C_{14} bis C_{48} lassen sich durch eine einzige Viskositätskurve darstellen, wenn man als unabhängige Variable die Anzahl Kohlenstoffatome in der Volumeinheit nimmt.

Der Wert der Viskosität wird einzig und allein durch diese Variable bestimmt.

Molekulargewicht und Struktur haben keinen Einfluß. Sie bestimmen lediglich die Temperatur, bei welcher dieser Wert durchlaufen wird.

Abb. 4 zeigt dieselben Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der molekularen

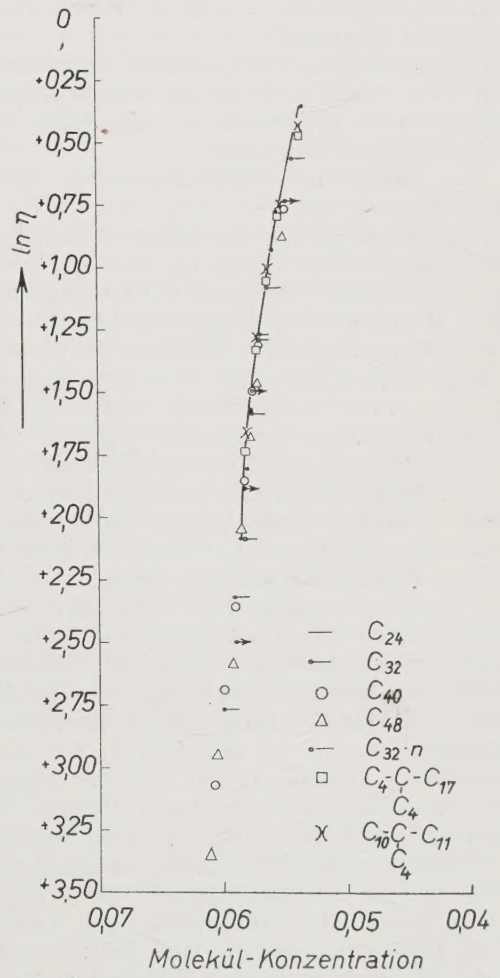


Abb. 3. Kohlenwasserstoffe C_{24} — C_{48}. ln η als Funktion der molaren Konzentration

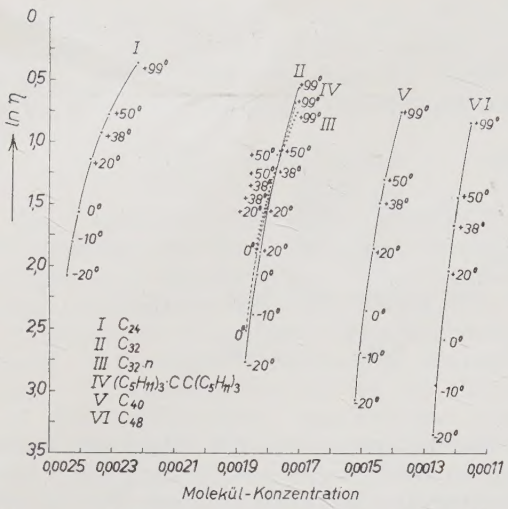


Abb. 4. Kohlenwasserstoffe C_{24} — C_{48}. Logarithmus der Viskosität als Funktion der Konzentration der C-Atome

Konzentration; auch die Temperaturen sind eingezeichnet, um diese Verhältnisse besser zu kennzeichnen.

Dieses Resultat ist ziemlich unerwartet und bringt als wichtigstes Ergebnis eine sehr scharfe Trennung der Einflüsse der verschiedenen Faktoren.

Wir wollen nun diese Tatsachen etwas näher beleuchten.

Eine wichtige Eigenschaft der Paraffinkohlenwasserstoffe (von C_{14} bis C_{48}), nämlich die flüssige Reibung, wird einzig und allein durch die im Einheitsvolumen vorhandene Anzahl von Kohlenstoffatomen richtig beschrieben. Der Wert der Reibung ist vom Molekulargewicht und von der Struktur vollständig unabhängig. Der Elementarvorgang der Reibung liegt also nicht beim Molekül, sondern beim Kohlenstoffatom. Dadurch wird aber das Kohlenstoffatom zum Aufbaumotiv für diese Flüssigkeiten. Alle Flüssigkeiten, die sich von Paraffinkohlenwasserstoffen ableiten, sind streng nach demselben Prinzip aufgebaut: eine statistische Verteilung der Kohlenstoffatome, welche unabhängig von der Anzahl und der Struktur der vorhandenen Teilchen ist. Die einzige Größe, die diese Verteilung charakterisiert, ist die Anzahl Kohlenstoffatome im Einheitsvolumen. Wie kann man sich diese Verteilung der Kohlenstoffatome vorstellen? In letzter Linie geht diese auf das Tetraedermodell des aliphatischen Kohlenstoffatoms mit dem Valenzwinkel 109° und auf die freie Rotation der C—C-Bindungen zurück. Dadurch sind alle im Rahmen dieser Eigenschaften möglichen Formen der Moleküle tatsächlich realisierbar, wodurch eine gleichmäßige statistische und immerdar wechselnde Verteilung der Kohlenstoffatome gewährleistet ist. Der gemessene Wert der flüssigen Reibung ist vermutlich ein Mittelwert aus zahlreichen Elementarvorgängen.

Wahrscheinlich treten Abweichungen davon bei den Anfangsgliedern dieser homologen Reihen auf, da man bei den kleineren Molekülen mit einem größeren Einfluß des Moleküls rechnen muß. Es ist nicht zu erwarten, daß C_4- oder C_5-Moleküle eine gleichmäßig statistische Verteilung der Kohlenstoffatome gewährleisten. Es wird eine reizvolle Aufgabe sein, diesen Verhältnissen bei sehr großen Molekülen nachzuforschen.

Verhindert man nun die freie Rotation um die C—C-Bindung durch Ringbildung, oder geht man vom Tetraedermodell ab, so ergeben sich andere Strukturen für die Verteilung der Kohlenstoffatome, und die entsprechenden Kohlenwasserstoffreihen lassen sich dann nicht mehr mit den Paraffinkohlenwasserstoffen vergleichen.

Das sehen wir ganz besonders bei den aromatischen polycyklischen Kohlenwasserstoffen.

Durch Ringbildung und hauptsächlich durch Einführung aromatischer Ringe rükken die Moleküle näher zusammen. Man kommt so zu einem starken Anwachsen der Anzahl der C-Atome im Einheitsvolumen, wie sie bei den Paraffinen rein durch Abkühlung nicht zu erreichen ist. Die dichtere Lagerung der C-Atome ist durch den ebenen Bau der aromatischen C-Atome stark begünstigt. Wir bekommen dadurch die gegenüber Paraffinkohlenwasserstoffen viel größeren Viskositätswerte, wie sie für aromatische, polyzyklische Kohlenwasserstoffe charakteristisch sind.

Wir führen also die hohen Viskositätswerte der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf eine andere Struktur der Verteilung der Kohlenstoffatome zurück. Das Wesentliche daran besteht in der Einführung von Kohlenstoffatomen mit ebenem Bau, wodurch eine besonders hohe Konzentration an Kohlenstoffatomen entsteht.

Dies ist besonders wesentlich, da dadurch die Viskositätsänderungen von der einen Serie zur anderen auf diesem anderen Verteilungsprinzip ruhen. Auch dann, wenn wir in aliphatischen Kohlenwasserstoffmolekülen funktionelle Gruppen einführen und dadurch Moleküle mit Dipolmomenten ent-

Tabelle 4

Wirkung der am kondensierten Ringsystem sitzenden aliphatischen Ketten

Viskosität in cst

	0°	20°	37,8°	60°	98,9°	
Butyl-9-anthracen	[5 000]	[360]	[74]	19,27	4,627	→
Dodecyl-9-anthracen	[1 950]	[260]	[77,5]	25,35	7,123	→
			cp.			
Diäthyldihydroanthracen	2 229	142,4	33,78	10,43	3,174	
Dibutyldihydroanthracen	9 792	662	164,6	31,80	6,11	
Diisoamyldihydroanthracen	255 900	4 532	442,6	70,11	10,47	
Diisoctyldihydroanthracen	18 710	1 084	203,6	47,34	9,101	

stehen, müssen wir mit einem anderen Verteilungsprinzip rechnen. In der so entstehenden neuen homologen Reihe ist das Prinzip dasselbe wie bei den Paraffinkohlenwasserstoffen. Es entstehen bloß Schwierigkeiten, wenn wir diese beiden Reihen miteinander vergleichen wollen.

Wir vergleichen Butylazetat mit n-Heptan, da beide ungefähr die gleiche Kettenlänge haben. Es fällt dabei auf, daß die gleichen Viskositätswerte durch verschiedene Mol-Konzentrationen bei beiden Stoffen erreicht werden. Die Werte sind zwar nicht sehr groß, aber deutlich voneinander verschieden. Wichtiger ist indessen, daß das Verhältnis der beiden Mol-Konzentrationen nicht konstant ist, sondern mit dem Wert der Viskosität wechselt, und zwar so, daß für geringe Viskositäten das Verhältnis dem Werte 1 zustrebt. Also folgt die thermische Ausdehnung der Atomverteilungsfunktion anderen Gesetzen als beim n-Heptan. Es folgt auch daraus, daß die Atomverteilungsfunktionen trotz großer Ähnlichkeiten voneinander verschieden sind.

Diese Verschiedenheiten lassen sich auf einen verschiedenen Valenzwinkel bei Sauerstoffbrücken, auf behinderte Rotation der C—C-Bindungen, auf verschiedene Amplituden der Schwingungen der Atome um die Mittellage zurückführen. Überlagerung von Kohäsionskräften infolge von Dipolmomenten kann auch in Betracht gezogen werden. Manches, was als Assoziation abgetan wird, mag darauf zurückzuführen sein. Wir stellen uns das so vor, daß die Elementarprozesse der Viskosität, in welchen in ihren Bewegungen behinderte Atome mitwirken, völlig andere Werte ergeben, während die Werte der C-Atome in den aliphatischen Seitenketten unverändert bleiben.

Wir haben dann weiter gesehen, daß Molekülgröße und Struktur der Kohlenwasserstoffmoleküle sich bloß in der Temperaturskala auswirken, bei welcher die Viskositätswerte durchlaufen werden. Je größer das Molekül, desto höher die Temperatur, bei welcher eine bestimmte Viskosität erreicht wird.

Moleküle mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen durchlaufen die gleichen Viskositätswerte nicht bei derselben Temperatur. Es können ganz erhebliche Unterschiede auftreten.

Diese sind also ausschließlich auf die Struktur zurückzuführen.

Daß Struktur und Molekülgröße sich in gleicher Weise bemerkbar machen, legt den Schluß nahe, daß die Struktur die Molekülgröße beeinflussen kann, daß also Assozia-

Tabelle 5

	Butylazetat			Heptan			Mol-Konz. Butylazetat / Mol-Konz. Heptan
η poise	Temp.	Δt	Mol-Konz.	Temp.	Δt	Mol-Konz.	
0,00658	+ 28,1°		0,007517	− 17,6°		0,007155	1,0505
		56,7°			52,1		
0,00359	+ 84,8°		0,006990	+ 34,5°		0,006711	1,0416
		16,0°			15,5°		
0,00311	+ 100,8°		0,006840	+ 50,0°		0,006579	1,0397

tion vorliegt durch teilweise Zusammenlagerung der Moleküle zu Übermolekülverbänden.

Ein anomales Verhalten der Flüssigkeiten macht sich also auf zweierlei Art und Weise bemerkbar.

1. durch abnorm hohe Temperaturen (bei gleichen Viskositätswerten), welche auf anomale Molekülgrößen zurückgeführt werden können.

2. durch eine verschiedene Atomverteilungsfunktion, die für jede homologe Serie charakteristisch ist, die von dem normalen Werte abweicht.

Natürlich können sich beide Effekte überlagern.

Ich habe mich in dieser Arbeit streng an Tatsachen gehalten. Die Deutung ist weiter nichts als eine Umschreibung dieser Tatsachen mit anderen Worten. Man kann vielleicht den Schluß ziehen, daß das Studium der Viskosität ein brauchbares Werkzeug zur Kenntnis des Aufbaues der Flüssigkeiten ist, daß aber noch unendlich viel Arbeit geleistet werden muß, bis wir soweit sind wie bei der Kenntnis der festen und gasförmigen Stoffe.

Résumé

On a d'abord déterminé l'influence du poids moléculaire sur la viscosité. Les plombs- et les étains-tétraalcanes ont même volume moléculaire et ne se distinguent donc que par le poids moléculaire. L'influence du poids moléculaire sur la viscosité est faible.

On a ensuite déterminé l'influence de l'allongement des chaînes sur la viscosité. On a comparé la viscosité de mono- et de distannanes, ces derniers ayant le poids moléculaire double et la même structure deux fois répétée, dans des conditions où ils contiennent le même nombre d'atomes d'étain dans l'unité de volume. La viscosité de ces deux composés est alors très voisine.

Ce fait expérimental nous a alors suggéré l'idée de comparer entre elles des paraffines de même structure dans des conditions telles qu'il existe un nombre égal d'atomes de carbone dans l'unité de volume. On trouve que la viscosité de ces paraffines est rigoureusement la même.

Selon cette observation étendue à des paraffines de C_{14} à C_{48}, on a constaté que quelles que soient leurs structures comparées dans des conditions où elles ont le même nombre d'atomes de carbone dans l'unité de volume, elles ont la même viscosité. Pour toutes ces paraffines il existe donc une seule courbe de viscosité en fonction du nombre d'atomes de carbone par centimètre cube.

Nous en avons déduit que le mécanisme élémentaire de la viscosité n'est pas basé sur la molécule, mais sur l'atome de carbone. On peut en déduire en outre, que la constitution de toutes les paraffines à l'état liquide obéit à un principe unique qui est la répartition statistique des atomes de carbone indépendamment du nombre des molécules et de la structure. Il est sous-entendu dans cette répartition statistique que l'atome de carbone y entre avec sa configuration tétraédrique et qu'il y a rotation libre autour des liaisons simples C—C.

L'augmentation énorme de la viscosité par introduction de cycles, en particulier de noyaux aromatiques polycycliques, est ramenée:

1°) A la configuration plane de l'atome de carbone aromatique.

2°) A la suppression de la libre rotation dans les cycles.

Ces deux choses permettent un rapprochement beaucoup plus intime des atomes de carbone et la répartition statistique devient tout-à-fait différente.

On a alors discuté le phénomène de l'association moléculaire qui peut être ramené à deux causes différentes:

1°) A un agrandissement de la molécule, ce qui n'a d'autre effet que de déplacer l'échelle des températures suivant laquelle la courbe "viscosité-nombre d'atomes de carbone par cm^3" est parcourue.

2°) En une répartition différente des atomes au sein des liquides, ce qui conditionne une autra courbe "viscosité-nombre d'atomes par cm^3",

Les deux effets peuvent se superposer.

Zusammenfassung

1. Im Sinne des Vorganges der flüssigen Reibung geben Paraffinkohlenwasserstoffe Flüssigkeiten, deren Aufbau auf einem einheitlichen Prinzip beruht, nach dem die flüssige Reibung bloß von der in der Volumeneinheit enthaltenen Anzahl Kohlenstoffatome abhängt. Der Molekülverband tritt nicht in Erscheinung, weder durch seine Größe (Molekulargewicht), noch durch seine Struktur. Bei diesem Prinzip wirken die Tetraederstruktur des aliphatischen, gesättigten Kohlenstoffatomes (Valenzwinkel 109°) und die freie Rotation der C—C-Bindung mit.

2. Das Molekulargewicht in erster Linie, die Struktur in zweiter Linie bestimmen die Temperaturskala, nach welcher die Viskositätsskala durchlaufen wird.

3. Homologe Reihen unterscheiden sich durch die Atomverteilungsfunktion.

4. Die Struktur macht sich in gleicher Weise wie das Molekulargewicht bemerkbar.

Es wird also nahegelegt, daß die Struktur ein anderes Molekulargewicht bedingt, was gleichbedeutend mit Assoziation ist.

5. Anomale Eigenschaften der Flüssigkeiten können aber auch durch die Atomverteilungsfunktion erzeugt werden.

6. Eine Überlagerung beider Effekte — Assoziation bedingt durch Übermolekülverbände und anomale Eigenschaften, welche sich auf die Atomverteilungsfunktion zurückführen lassen — ist möglich.

Literatur

1) 1931. Strasbourg, Congrès du Graissage. (Strassbourg 1931)

2) Hugel und Francopol, Ann. Off. Nat. Comb. Liqu. **1932**, 225 u. 417.

Aus dem physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen

Rheologische Vorgänge als ein mechanisch-thermodynamisches Problem

Von J. Pawlowski

(Eingegangen am 2. März 1953)

I.

Über die mechanische Natur der rheologischen Vorgänge bestehen im allgemeinen wohl keine Zweifel, und die phänomenologische Rheologie wird daher als ein Teil der Mechanik der Kontinua angesehen.

Im Gegensatz zu der klassischen Mechanik, die sich mit einem Medium beschäftigt, welches durch gewisse konstante Merkmale, wie Dichte, Zähigkeit, Elastizitätsmodul gekennzeichnet ist, handelt es sich bei den rheologischen Vorgängen um Substanzen, deren Fließeigenschaften von dem augenblicklichen Deformationszustand oder auch von der vorangegangenen mechanischen Beanspruchung abhängig sind.

So wichtig dieser Umstand im Hinblick auf die Vielheit der damit verbundenen Erscheinungen auch ist, scheint er zunächst nur eine Verallgemeinerung der klassischen Mechanik zu sein. Es liegt daher nahe, zu versuchen, die rheologischen Vorgänge auf das Prinzip der kleinsten Wirkung zurückzuführen.

Für das Fließen von newtonschen Flüssigkeiten hat Helmholtz (1) diesen Weg eingeschlagen und ein Variationsproblem aufgestellt, welches besonders geeignet scheint, auf rheologische Vorgänge sinngemäß ausgedehnt zu werden: Die Formulierung besagt, daß

„bei verschwindend kleinen Geschwindigkeiten und stationärem Strome die Strömungen in einer reibenden Flüssigkeit sich so verteilen, daß der Verlust an lebendiger Kraft durch die Reibung ein Minimum wird, vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeiten längs der Grenzen der Flüssigkeit als festgegeben betrachtet werden".

Dies bedeutet, mit anderen Worten, daß das wirkliche stationäre Strömungsfeld ein Minimum der gesamten dissipierten Reibungswärme liefert:

$$\delta Q = 0 \qquad [1]$$

Die Anwendung dieses Variationsproblems beispielsweise auf die Kapillar- und auf die Couette-Strömung führt zu den bekannten Hagen-Poiseuilleschen und Margulesschen Gleichungen und legt den Versuch nahe, auch die Strömung von nicht-newtonschen Flüssigkeiten auf das Helmholtzsche Problem zurückzuführen, wobei die Viskosität gemäß der Grundannahme der Rheologie als eine vorgegebene Funktion des Tensors der Deformationsgeschwindigkeit bzw. des Spannungstensors aufzufassen ist (das sog. Reibungsgesetz).

Die entsprechende Durchrechnung zeigt jedoch, daß ein derart aufgestelltes Variationsproblem zu keinem richtigen Ergebnis führt. Dies soll hier am Beispiel der Couette-Strömung gezeigt werden.

Es bedeuten:

Q = die gesamte pro Zeiteinheit dissipierte Reibungswärme,
$\omega\,(r)$ = die Winkelgeschwindigkeit einer Schicht mit dem Radius r,
Ω = die Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders; der innere Zylinder wird als ruhend vorausgesetzt,
R_i, R_a = die Radien des inneren und des äußeren Zylinders,
η = die lokale Zähigkeit der Substanz.

Da die Deformationsgeschwindigkeit bei der Couette-Strömung durch $r \cdot d\omega/dr$ gegeben ist (2), erhält man aus [1] das Variationsproblem

$$\delta Q = \delta \int_{R_i}^{R_a} \eta (r \cdot d\omega/dr)^2 r \cdot dr = 0 \qquad [2]$$

mit der Nebenbedingung

$$\Omega = \int_{R_i}^{R_a} (d\omega/dr)\, dr = \text{const} \qquad [2a]$$

wobei das Reibungsgesetz in der Form

$$\eta = f\,(r \cdot d\omega/dr) \qquad [3]$$

vorliegen möge. Zur Bestimmung von $\omega(r)$ folgt dann aus [2] die Eulersche Differentialgleichung:

$$\frac{d}{dr}\left\{2\,\eta\, r^3 \frac{d\omega}{dr} + \eta' r^4 \left(\frac{d\omega}{dr}\right)^2 + \lambda\right\} = 0 \quad \lambda = \text{const} \qquad [4]$$

wobei η' die Ableitung der Funktion [3]

nach ihrem Argument und λ den Lagrange-Multiplikator der Nebenbedingung [2a] bedeuten. Mit Rücksicht auf den newtonschen Ansatz, der für die Couette-Strömung

$$\tau = \eta \cdot \left(r \frac{d\omega}{d r} \right) \qquad [5]$$

lautet, ergibt sich aus [4] nach Integration und kurzer Umformung die Beziehung

$$\tau r^2 \left[1 + \frac{d\eta}{d\tau} \Big/ 2 \left(\frac{\eta}{\tau} - \frac{d\eta}{d\tau} \right) \right] = \text{const} \qquad [6]$$

Dieser Ausdruck steht jedoch im Widerspruch zu der bekannten, die Couette-Strömung charakterisierenden Beziehung

$$\tau r^2 = \text{const} \qquad [6a]$$

die sich aus den einfachen Gleichgewichtsbetrachtungen ergibt und die Unabhängigkeit des Drehmoments vom Radius r zum Ausdruck bringt (2). Auch ein Versuch, das Helmholtzsche Problem auf andere Strömungsarten, wie etwa die Kapillarströmung, anzuwenden, führt ebenfalls zu einem Widerspruch.

Dieses negative Ergebnis ist von grundsätzlicher Bedeutung und läßt vermuten, daß der Ablauf der rheologischen Vorgänge nicht ausschließlich durch die Gesetze der Mechanik geregelt wird.

II.

Die Vielheit der rheologischen Erscheinungen ist bekanntlich durch die Veränderungen bedingt, die der innere Zustand der Substanz während des Fließens erfährt. Es handelt sich dabei durchweg um gewisse statistisch-energetische Vorgänge, die den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, wie beispielsweise die Orientierungs- und Deformationsvorgänge in fließenden Suspensionen (3).

Es soll ein isothermes stationäres Fließen einer rheologischen Substanz bei vorgegebenen Randbedingungen betrachtet werden. Dabei soll angenommen werden, daß der innere thermodynamische Zustand der Substanz in dem vom II. Hauptsatz der Thermodynamik gewährten Rahmen frei variiert werden kann. Diesem Plan liegt somit die in der Thermodynamik übliche und besonders von M. Planck (4) bevorzugte Auffassung zugrunde, daß der wirkliche Zustand nur einer aus der Menge der virtuellen Zustände ist, der auf Grund gewisser Auswahlvorschriften (z. B. durch die Forderung des Entropiemaximums bei abgeschlossenen Systemen usw.) zur Wirklichkeit wird.

Es seien:

F = die Änderung der freien Energie der gesamten fließenden Substanz gegenüber der freien Energie im Ruhezustand,

P = die Leistung der äußeren, das Fließen der Substanz bewirkenden Kräfte,

Q = die in der gesamten fließenden Substanz pro Zeiteinheit dissipierte Reibungswärme,

K = die gesamte kinetische Energie der fließenden Substanz.

Es werden im folgenden zwei stationäre virtuelle Fließvorgänge betrachtet:

1. Die Substanz ändere ihren thermodynamischen Zustand während des Fließens gegenüber dem Zustand, den sie in der Ruhe aufweist, überhaupt nicht. Solches Verhalten soll als newtonisch bezeichnet werden*). In diesem Falle wird den Größen F, P, Q und K der Null-Index angehängt.
2. Die Substanz ändere ihren thermodynamischen Zustand und weise beim Fließen das ihr eigentümliche Verhalten auf.

Der erste virtuelle Fließvorgang ist durch die Energiebilanz

$$P_o - Q_o = 0 \qquad [7]$$

und durch

$$F_o = 0 \qquad [7a]$$

gekennzeichnet.

Nun sollen die Änderungen betrachtet werden, die der innere Zustand der Substanz von diesem virtuellen Fließverhalten ausgehend erfährt, falls das wirkliche, den Eigenschaften der Substanz entsprechende Fließverhalten eintritt. In der Sprache der Thermodynamik kann dies als ein Übergang von einem gehemmten zu einem echten thermodynamischen Gleichgewicht des inneren Zustandes der fließenden Substanz aufgefaßt werden. Dieser Übergang stellt einen irreversiblen Prozeß dar, für den bei der isothermen Durchführung

$$F < A \qquad [8]$$

gilt, wobei A die von äußeren Kräften geleistete thermodynamische Arbeit bedeutet. Diese allgemein gültige thermodynamische Bedingung kann für rheonome

*) Wenngleich diese Definition mit der herkömmlichen Definition der newtonschen Flüssigkeiten nicht identisch ist, kommt sie — wie der leitende Gedanke der vorliegenden Arbeit dies hervorhebt — physikalisch gesehen auf dasselbe hinaus.

Systeme weiter verschärft werden, indem für jeden Augenblick die Bedingung

$$dF/dt < N \qquad [8a]$$

eingehalten werden muß, damit der thermodynamische Vorgang wirklich abläuft. Hier bedeutet N die thermodynamische Leistung der äußeren Kräfte, die nur von der Gesamtleistung P herrühren kann. Da während des ins Auge gefaßten thermodynamischen Prozesses die Größen P, Q und K im allgemeinen gewisse Veränderungen erfahren werden, ergibt sich für N der Ausdruck

$$N = P - Q - dK/dt, \qquad [9]$$

so daß die Bedingung [8a] in

$$dF/dt < P - Q - dK/dt \qquad [10]$$

übergeht.

Die Leistung P der äußeren Kräfte, die von dem System, d. h. von der Substanz ständig aufgenommen wird, kann formal als eine Zunahme der „potentiellen Energie des Systems" im Sinne der Dynamik aufgefaßt werden:

$$P = dE/dt \qquad [11]$$

Es folgt daher aus [10]:

$$dF/dt + Q < d(E - K)/dt$$

Der Klammerausdruck rechts stellt die Lagrange-Funktion der Dynamik dar:

$$E - K = L, \qquad [11a]$$

so daß sich die Bedingung

$$dF/dt + Q < dL/dt \qquad [12]$$

ergibt.

Um das wirkliche Fließverhalten der jeweiligen Substanz mit dem virtuellen newtonschen Verhalten zu vergleichen, wird die Beziehung [12] mit Rücksicht auf [7] und [7a] und wegen der Konstanz von K_o auf die Form

$$\frac{d\Delta F}{dt} + \Delta Q < \Delta P - \frac{d}{dt}\Delta K = \frac{d\Delta L}{dt} \qquad [12a]$$

gebracht. Hier bedeutet beispielsweise

$$\Delta P = P - P_o$$

Nach der Integration über die Dauer Θ des betrachteten thermodynamischen Vorganges gelangt man endgültig zu der Beziehung

$$\boxed{\Delta F + \int_0^{\Theta} \Delta Q\,(t)\,dt < \Delta L} \qquad [13]$$

Die rechte Seite der gewonnenen Beziehung [13] enthält lediglich eine Größe der klassischen Mechanik — das kinetische Potential — und ist frei von jeglichen stoffspezifischen Eigenschaften der Fließsubstanz. Hingegen stehen auf der linken Seite der Beziehung vorwiegend thermodynamische Größen, die die stoffspezifischen Eigenschaften der Fließsubstanz als einen wesentlichen Bestandteil enthalten. Besonders wichtig ist dabei, daß die Dissipationswärme Q durch den inneren thermodynamischen Zustand der fließenden Substanz beeinflußt wird. Das in [13] enthaltene Wärmeintegral ist somit ein Funktional von ΔF. Dieser Sachverhalt wird an einer späteren Stelle noch von Bedeutung sein.

Die Beziehung [13] ermöglicht eine grundsätzliche Deutung und einheitliche Zusammenfassung der wesentlichen rheologischen Erscheinungen, denn völlig unabhängig von der speziellen Art des Fließvorganges und der Beschaffenheit der Fließsubstanz haben die beiden in der Beziehung [13] auftretenden Größen ΔL und ΔF die Tendenz, einen möglichst großen negativen Wert anzunehmen, und zwar das kinetische Potential infolge des Wirkungsprinzips der Dynamik und die freie Energie auf Grund des II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Ob das gleichzeitige Auftreten eines negativen Betrages dieser beiden Größen mit der Bedingung [13] verträglich ist oder vielmehr eine von diesen Größen ihren negativen Wert auf Kosten der anderen erhält, hängt von der Beschaffenheit der jeweiligen Substanz und von den Fließbedingungen ab, denen die Substanz unterworfen ist.

Rein formal ergeben sich vier Kombinationen des Vorzeichens von ΔF und ΔL, die in folgender Tabelle zusammengefaßt und anschließend erläutert werden:

	$\Delta F < 0$	$\Delta F > 0$
$\Delta L < 0$	labil (thixotrop nach Freundlich)	strukturviskos
$\Delta L > 0$	rheopex (Turbulenz)	unmöglich

III.

Es sollen nun die vier aufgestellten Kombinationen einzeln diskutiert werden:

1. $\Delta F < 0$; $\Delta L < 0$

Bei dieser Kombination muß man sich vorstellen, daß beim Fließen der Substanz sich die Möglichkeit ergibt, den ursprünglichen, der Ruhe entsprechenden inneren Zustand in einen thermodynamisch sta-

bileren überzuführen. Diese (spontane) Änderung des inneren Zustandes ist mit einem negativen Betrag von ΔF verbunden und möge gleichzeitig zu einer erhöhten Fließfähigkeit der Substanz führen. Infolge der Verminderung der Reibungsverluste tritt dann auch eine Abnahme des kinetischen Potentials ΔL ein. Hierbei ist eine Nichteinhaltung der Beziehung [13] nicht zu befürchten*).

Dieser Klasse dürfte das von Freundlich (5) beschriebene Phänomen angehören, das er an Eisenoxydsuspensionen in Anwesenheit von Elektrolyten verschiedener Konzentration beobachtet hat. Diese von ihm nach Péterfi als Thixotropie benannte Erscheinung zeichnet sich eben dadurch aus, daß bereits die geringste mechanische Beanspruchung der Substanz, wie etwa das einfache Schütteln in einem Reagenzglas, eine vollständige Gel-Sol-Umwandlung zur Folge hat.

2. $\Delta F > 0; \Delta L < 0$

Die Substanzen dieser Klasse sind dadurch charakterisiert, daß ihr innerer Zustand beim Fließen zwar keine spontanen Änderungen erfährt, ihre Fließfähigkeit jedoch erhöht werden kann, sofern die Substanzen in einen gewissen, allerdings thermodynamisch weniger günstigen Zustand ($\Delta F > 0$) übergeführt werden. Solche Überführung erfordert einen Aufwand an thermodynamischer Arbeit, die von den äußeren Kräften zu leisten ist. Dieser Arbeitsaufwand wird jedoch durch die Verminderung der Reibungswärme derart aufgewogen, daß im Endergebnis ein größerer Teil der von außen her zugeführten Leistung in die kinetische Energie der fließenden Substanz umgesetzt wird ($\Delta L < 0$).
Typisch ist dabei, daß diese thermodynamischen Änderungen des inneren Zustandes, die sich in einer Verminderung der Reibungsverluste der Substanz bemerkbar machen, nur unter äußerem „Zwang" vor sich gehen; um eine zusätzliche Änderung zu erzielen, bedarf es stets eines größeren äußeren Aufwandes.

Solche Eigenschaften besitzen bekanntlich die strukturviskosen Flüssigkeiten, deren Viskosität zwar vermindert werden kann, jedoch einen höheren Druck in einem Kapillarviskosimeter, ein größeres Drehmoment in einem Rotationsviskosimeter usw. erforderlich machen.

Eine Deutung findet ferner auch der Umstand, daß sich gewisse strukturviskose Substanzen bei geringerer Deformationsgeschwindigkeit newtonisch verhalten (6): die thermodynamische Arbeit wird von den äußeren Kräften nur insofern geleistet, als dadurch eine wesentliche Herabsetzung der Reibungsverluste und somit eine Abnahme des kinetischen Potentials im Sinne des Wirkungsprinzips erzielt werden kann. Da die Reibungswärme proportional der zweiten Potenz der Deformationsgeschwindigkeit ist, kann bei einer hinreichend kleinen Deformationsgeschwindigkeit ein Defizit zwischen der zusätzlich aufzuwendenden thermodynamischen Arbeit und der dabei zu erzielenden Abnahme der Reibungsverluste entstehen. In diesem Falle wäre eine Herabsetzung des kinetischen Potentials nicht mehr möglich. Aus diesem Grunde wird an der Substanz keine thermodynamische Arbeit geleistet, der innere Zustand dieser Substanz bleibt daher unverändert, und man beobachtet das newtonsche Fließverhalten.

Diese Überlegungen lassen die mitunter vertretene Ansicht, daß jede newtonsche Flüssigkeit bei hinreichend hoher Deformationsgeschwindigkeit strukturviskos wird, in neuem Lichte erscheinen (7). Demnach sind die gemeinhin als newtonisch bezeichneten Substanzen dadurch ausgezeichnet, daß eine Verminderung ihrer Viskosität mit einer derart großen Zunahme der freien Energie verbunden sein würde, daß dabei keine Abnahme des kinetischen Potentials erzielt werden könnte.

Wie ersichtlich, ist es physikalisch richtiger, die rheologischen Begriffe wie: newtonisch, strukturviskos, thixotrop, rheopex usw. nicht als Attribute der Substanz selbst, sondern als Charakterisierung ihres Fließverhaltens zu verwenden. Es sollte demnach nicht heißen, daß etwa eine Flüssigkeit newtonisch sei, sondern daß sie, unter Angabe der Fließbedingungen, sich newtonisch verhalte. Damit bleibt noch die Möglichkeit offen, daß unter anderen Bedingungen diese Substanz evtl. ein anderes Fließverhalten zeigen kann.

*) Der thermodynamischen Bedingung [8] und der sich daraus ergebenden Beziehung [13] liegt bekanntlich folgender Sachverhalt zu Grunde:
Um die freie Energie eines Systems um einen Betrag F zu erhöhen, muß ein Arbeitsbetrag A von außen her aufgewandt werden, der der Bedingung [8] genügt. Es kann hingegen einem System, das eine spontane Abnahme der freien Energie erfährt, ein Arbeitsbetrag entnommen werden, der ebenfalls der Bedingung [8] entspricht.

3. $\Delta F < 0; \Delta L > 0$

Die Substanzen dieser Gruppe zeichnen sich dadurch aus, daß sie während des Fließens einen thermodynamisch stabileren Zustand annehmen, der jedoch nicht mit einer „Verflüssigung", sondern mit einer „Verfestigung" verbunden ist. Hier liegen die Verhältnisse in theoretischer Hinsicht wesentlich komplizierter und vielfältiger gestaltet als bei der Strukturviskosität. Der Grund hierfür liegt in dem Umstand, daß in diesem Falle die Beziehung [13] nur eine „Kann"-Bedingung darstellt*). U. a. fällt das rheopexe bzw. das dilatante Verhalten in diese Klasse.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch das Problem der Turbulenz, obgleich es kein eigentliches rheologisches Phänomen ist, derselben Erscheinungsklasse angehören dürfte: handelt es sich doch bei dem Umschlag laminar-turbulent um das Erhöhen des Fließwiderstandes, d. h. um einen dem Wirkungsprinzip entgegengerichteten Vorgang, der durch eingetretene erhöhte statistische Stabilität ausgelöst wird (8). Das angeführte Beispiel zeigt, daß es sich hier nicht nur um rein rheologische Phänomene handelt, sondern die Erörterung des Wechselspiels zwischen den dynamischen und den thermodynamischen Vorgängen eine allgemein physikalische Bedeutung besitzt.

4. $\Delta F > 0; \Delta L > 0.$

Diese Kombination ist vom theoretischen Standpunkt besonders interessant. Wenngleich sie dem II. Hauptsatz der Thermodynamik keineswegs widerspricht, da die Bedingung [13] erfüllt bleibt, erweist sich diese Kombination als physikalisch unmöglich, da die zur Vermehrung der freien Energie erforderliche thermodynamische Arbeit wegen der damit verbundenen Zunahme des kinetischen Potentials ausbleibt. Gerade an diesem Beispiel werden die Rolle und die Bedeutung des gemeinsamen Einflusses des Wirkungsprinzips der Dynamik und des II. Hauptsatzes der Thermodynamik besonders klar vor Augen geführt. Man sieht, wie dieses Zusammenwirken neue, über den Rahmen der reinen Mechanik und der reinen Thermodynamik hinausreichende Gesichtspunkte ergibt.

IV.

Es soll nun der Fall der Strukturviskosität ($\Delta F > 0$; $\Delta L < 0$), bei dem, wie bereits erwähnt, die Beziehung [13] eine notwendige Bedingung darstellt, eingehend behandelt werden.

Der Endzustand des im Abschnitt II erörterten virtuellen isothermen thermodynamischen Prozesses ist dadurch gekennzeichnet, daß die Beziehung [10] zu einer Gleichung wird:

$$dF/dt + Q = dL/dt \qquad [14]$$

Die über den ganzen Fließraum ermittelten Größen F und Q können durch Raumintegrale dargestellt werden. Zu diesem Zwecke seien folgende Bezeichnungen eingeführt:

f = die lokale freie Energie bezogen auf Volumeneinheit,
q = die lokale pro Zeit- und Volumeneinheit dissipierte Reibungswärme,
v = der Integrationsraum.

Die Beziehung [14] kann nun auf die Form

$$\int_v (df/dt + q) \cdot dv = dL/dt \qquad [14a]$$

gebracht werden. Es handelt sich somit um eine räumliche Verteilung von lokalen Größen oder, mit anderen Worten, um zwei einander zugeordnete Felder von df/dt und q.

Es wird im allgemeinen mehrere einander jeweils zugeordnete Feldverteilungen dieser Größen geben, die sowohl den vorgegebenen Randbedingungen wie auch der Bedingung [14a] genügen. Alle diese Feldpaare sind vom Standpunkt der Thermodynamik untereinander gleichberechtigt, da sie dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen.

Der tatsächliche Fließzustand oder, richtiger gesagt, das tatsächliche Feld des inneren Zustandes der fließenden Substanz wird aus dieser virtuellen Mannigfaltigkeit durch das Prinzip der kleinsten Wirkung ausgesondert, indem die Verteilung des Fließzustandes der Bedingung

$$\delta dL/dt = 0 \qquad [15]$$

genügt, so daß aus [14a] sich folgendes Variationsproblem ergibt:

$$\delta \int_v (df/dt + q) \cdot dv = 0 \qquad [16]$$

Dieses Variationsproblem tritt an Stelle des nur für die newtonschen Flüssigkeiten gültigen Helmholtzschen Problems [1], wobei der Unterschied zu dem letzten besonders klar in Erscheinung tritt, wenn die Beziehung [16] in der Form

$$\delta dF/dt + \delta Q = 0$$

geschrieben wird.

*) s. Fußnote S. 14.

Es bedeuten im weiteren:

η = die lokale Viskosität,
Ψ = das doppelt-skalare Produkt des Deformationsgeschwindigkeits-Tensors mit sich selbst, im weiteren Verlauf als „Dissipations-Funktion" bezeichnet.

Die lokale Wärmeerzeugung q ist bekanntlich durch

$$q = \eta \cdot \Psi \qquad [17]$$

gegeben. Da ferner die Viskosität der Substanz von ihrem thermodynamischen Zustand abhängig ist, kann umgekehrt f als eine Funktion von η aufgefaßt werden:

$$f = f(\eta) \quad (T = \text{const}) \qquad [18]$$

Weiterhin soll angenommen werden, daß df/dt nur von dem lokalen Zustand der Substanz abhängt. Diese an sich recht naheliegende Annahme wird nachträglich durch die Ergebnisse bestätigt. Aus diesem Grunde kann df/dt ebenfalls durch die Viskosität ausgedrückt werden

$$df/dt = g(\eta) \qquad [19]$$

Damit erhält das Variationsproblem [16] seine endgültige Form

$$\delta \int_v [g(\eta) + \eta \cdot \Psi]\, dv = 0 \qquad [20]$$

wobei der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ der Nebenbedingung

$$\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0 \qquad [21]$$

und den entsprechenden Randbedingungen genügen muß.

Das skalare Feld der lokalen Viskosität η und das vektorielle Geschwindigkeitsfeld $\mathfrak{v}$ treten bei diesem Problem als zwei voneinander unabhängige Feldfunktionen auf, zu deren Bestimmung aus der Variationsaufgabe [20] die entsprechenden Eulerschen Differentialgleichungen gewonnen werden können.

Die Aufstellung dieser Gleichungen für $\mathfrak{v}$ erfordert nähere Angaben über Randbedingungen und wird im nächsten Abschnitt für zwei Strömungsarten vollständig durchgerechnet. Hingegen kann für η die entsprechende Eulersche Gleichung unmittelbar hingeschrieben werden. Sie lautet

$$g'(\eta) + \Psi = 0 \qquad [22]$$

und liefert die physikalische Grundlage des sog. Reibungsgesetzes der Rheologie. Durch diese Beziehung wird zwischen der Deformationsgeschwindigkeit und der lokalen Viskosität, die variationsmäßig voneinander unabhängig sind, ein Zusammenhang hergestellt.

Somit erscheint das Reibungsgesetz der Rheologie auch im Rahmen einer phänomenologischen Untersuchung nicht als eine primäre Stoffeigenschaft, sondern als eine Folge der mechanischen und thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, die die rheologischen Vorgänge bedingen.

V.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen soll das Variationsproblem [20] für die Kapillar- und die Couette-Strömung gelöst werden. Es ist dabei unsere Aufgabe, zu zeigen, daß dieses Variationsproblem zwanglos zu den bekannten Beziehungen der Rheologie führt.

Die Kapillarströmung

Es seien:

r = der Abstand von der Kapillarenachse,
R = der Radius der Kapillare,
u = die Fließgeschwindigkeit im Abstand r,
V = der Durchsatz an Flüssigkeit pro Zeiteinheit,
λ = der Lagrange-Multiplikator.

Die Dissipationsfunktion ist hier durch

$$\Psi = (du/dr)^2 \qquad [23]$$

gegeben.

Das Variationsproblem [20] erhält die Form

$$\delta \int_0^R [g(\eta) + \eta \cdot (du/dr)^2]\, r \cdot dr = 0 \qquad [24]$$

mit den Neben- und Randbedingungen

$$V = \int_0^R 2\pi u \cdot r \cdot dr = \text{const} \qquad [25]$$

$$u(R) = 0 \qquad [25a]$$

und mit η und u als Variationsfunktionen von r. Die Eulersche Gleichung für u lautet dann

$$d(2\eta r \cdot du/dr)/dr + \lambda r = 0 \qquad [26]$$

wobei noch eine Transversalitätsbedingung für $r = 0$

$$(\eta r \cdot du/dr)_{r=0} = 0 \qquad [26a]$$

hinzukommt. Aus [26] und [26a] folgt:

$$du/dr = \lambda r/4\eta \qquad [27]$$

Der Multiplikator λ wird mit Hilfe von [25] eliminiert, indem diese Beziehung durch partielle Integration zu

$$V = -\pi \int_0^R du/dr \cdot r^2\, dr = \pi \int_0^R (\lambda r/4\eta)\, r^2\, dr$$

umgeformt und nach λ aufgelöst wird:

$$\lambda = 4\,V/(\pi \int_0^R r^3\,dr/\eta) \qquad [28]$$

In Verbindung mit [27] folgt ferner

$$\frac{V r}{\pi} \Big/ \int_0^R \frac{r^3\,dr}{\eta} = -\,\eta \cdot \frac{d\,u}{d\,r} = \tau, \qquad [29]$$

woraus ersichtlich wird, daß zwischen der Schubspannung τ und r die Beziehung

$$\tau = A \cdot r \qquad A = \text{const} \qquad [30]$$

besteht. Damit ist eigentlich der Anschluß an die Rheologie bereits hergestellt. Wird in [29] r durch τ substituiert, so folgt

$$\int_0^{\tau_R} \tau^3 \frac{d\tau}{\eta_i} = \frac{V}{\pi} \cdot A^3, \qquad [31]$$

wobei A gemäß [30] durch die Randwerte

$$A = \tau_R / R \qquad [30a]$$

ausgedrückt werden kann, so daß man

$$\frac{V}{\pi R^3} = \frac{1}{{\tau_R}^3} \int_0^{\tau_R} \frac{\tau^3\,d\tau}{\eta} = \frac{1}{\tau^3} \int_0^{\tau_R} \left(-\frac{du}{dr}\right) \tau^2\,d\tau$$

erhält. Da nun die erste Eulersche Gleichung [22] das Reibungsgesetz der Substanz definiert, kann das Geschwindigkeitsgefälle nunmehr als eine Funktion von τ aufgefaßt werden:

$$-\,du/dr = f(\tau), \qquad [31]$$

so daß sich endlich die bekannte Integralbeziehung (9) der Rheologie

$$D = 4\,V/\pi R^3 = \frac{4}{{\tau_R}^3} \cdot \int_0^{\tau_R} f(\tau) \cdot \tau^2 \cdot dt \qquad [32]$$

ergibt, die den Zusammenhang zwischen der Kapillar-Fließkurve und dem Reibungsgesetz liefert.

Die Coutte-Strömung)*

Mit der Dissipationsfunktion

$$\Psi = (r \cdot d\omega/dr)^2 \qquad [33]$$

lautet hier das Variationsproblem [20]

$$\delta \int_{R_i}^{R_a} [g(\eta) + \eta \cdot (r \cdot d\omega/dr)^2]\, r \cdot dr = 0 \qquad [34]$$

mit den zwei zu variierenden Funktionen $\eta(r)$ und $\omega(r)$ und den Randbedingungen

$$\omega(R_i) = 0 \qquad [34a]$$

$$\omega(R_a) = \int_{R_i}^{R_a} (d\omega/dr)\,dr = \Omega. \qquad [34b]$$

Als die zweite Eulersche Gleichung erhält man

$$d(\eta r^3\,d\omega/dr)/dr = 0, \qquad [35]$$

deren Integration

$$\eta (r \cdot d\omega/dr)\, r^2 = \text{const}$$

oder

$$\tau \cdot r^2 = \text{const} \qquad [36]$$

liefert*). Die Beziehung [34] kann in

$$\Omega = \int_{R_i}^{R_a} (r \cdot d\omega/dr)\,dr/r \qquad [37]$$

umgeformt werden, wobei nach [36] dr/r durch $(-\,d\tau/2\,\tau)$ ersetzt werden kann.

Ferner kann mit Rücksicht auf [22] die Deformationsgeschwindigkeit $(r \cdot d\omega/dr)$ als Funktion von τ dargestellt werden, so daß sich aus [37] die bekannte Integralbeziehung der Rheologie (10)

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{T_a}^{T_i} f(\tau)\,\frac{d\tau}{\tau} \qquad [38]$$

ergibt, die ein Analogon zu [32] darstellt.

Es sei hier bemerkt, daß auch die anderen Strömungsarten sich aus dem Variationsproblem [20] in ähnlicher Weise herleiten lassen.

VI.

Abschließend seien noch folgende Bemerkungen gestattet. Die durchgeführten Überlegungen erlauben ohne weiteres, das von H. Green (2) als Thixotropie bezeichnete Phänomen in die Klasse ($\Delta F > 0$; $\Delta L < 0$) einzuordnen, wobei im Gegensatz zur Strukturviskosität die Verzögerungserscheinungen der Änderungen des inneren Zustandes der fließenden Substanz in den Vordergrund treten.

Auch die Substanzen mit Fließfestigkeit bieten keine Schwierigkeiten bei der Einordnung in das aufgestellte Schema. Es ist nur zu beachten, daß in diesem Falle die freie Energie des inneren Zustandes $f = u - Ts$ um einen gewissen Betrag an innerer Energie u erhöht werden muß, bevor das Fließen einsetzen kann.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die Grundfragen der Thermodynamik irreversibler Vorgänge, die bei den durchgeführten Überlegungen eine wesentliche Rolle spielen, in einer späteren Arbeit eingehend diskutiert werden sollen.

*) Es sei auf die Bezeichnungen der Seite 11 verwiesen.

*) Vgl. hierzu die Beziehungen [6] und [6a].

Dem Verfasser ist es eine angenehme Pflicht, die stete Förderung und die mannigfachen Anregungen zu erwähnen, die Herr Dr. W. Meskat der Arbeit angedeihen ließ. Für diese wertvollen Diskussionen und Hinweise möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Zusammenfassung:

Es werden die rheologischen Erscheinungen als ein Ergebnis der mechanisch-thermodynamischen Wechselwirkung dargestellt.

Ausgehend von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und dem Prinzip der kleinsten Wirkung der Dynamik wird eine natürliche Systematik und eine einheitliche Beschreibung wesentlicher rheologischer Vorgänge durchgeführt.

Dem aufgestellten doppelten mechanisch-thermodynamischen Variationsproblem, welches als eine Verallgemeinerung des Helmholtzschen Problems aufgefaßt werden kann, entspringen die in der Rheologie bekannten Integralbeziehungen für das Fließen von nicht-newtonschen Flüssigkeiten bei verschiedenen Strömungsarten.

Unter anderem kann das sogenannte Reibungsgesetz als eine Folge des Variationsproblems dargestellt und somit auf tiefer liegende thermodynamisch-mechanische Stoffeigenschaften der rheologischen Substanzen zurückgeführt werden.

Literatur

1) Helmholtz, Wiss. Abh. Bd. **1**, S. 223.
2) Siehe beispielsweise H. Green, Industrial Rheology and Rheological Structures (New York - London 1949).
3) Kuhn, W. und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, V. **28**, 97 (1945).
4) Planck, M., Thermodynamik.
5) Freundlich, H., Kolloid-Z. **46**, 289 (1928).
6) Weltman, R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 424 (1943).
7) Grünberg, L. und A. Nissan, Nature **156**, 241 (1945).
8) Meissner, W. und G. Schubert, Ann. Physik, 6. Folge, **3**, 163 (1948), und Müller, F. H., Kolloid-Z. **129**, 146 (1952).
9) Philipoff, W., Viskosität d. Kolloide (Dresden 1943).
10) Krieger, J. und S. Maron, J. Appl. Phys. **23**, 147 (1952).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lórand Universität Budapest

Zur Elektroosmose im Wechselfeld. IV.

Von Z. László

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1953)

In der vorliegenden Arbeit werden einige neue Versuche aus dem Gebiet der Wechselfeldelektroosmose (1, 2, 3) besprochen.

Die benutzte Versuchseinrichtung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Versuchen (3).

Die beiden Röhren eines U-förmigen Gefäßes, welches durch ein Diaphragma in zwei Hälften geteilt war, wurden mit Platinblechelektroden versehen und während den Versuchen mit derselben bzw. mit verschiedenen Flüssigkeiten beschickt. Der durch die Wirkung des elektrischen Feldes entstandene Druck wurde mit komprimierter Luft ausgeglichen, deren Druck an einem alkoholgefüllten Manometer ablesbar war.

A. Bei einem Teil der Versuche diente als Diaphragma Jenaer Sinterglas „G 3" (Gefäß I). In die beiden Röhren des Gefäßes kamen verschiedene (Azeton/Methylalkohol) bzw. gleiche Flüssigkeiten (Azeton/Azeton). Es hob sich nach Anlegen einer Gleichspannung, den Gesetzen der Elektroosmose folgend, in beiden Fällen die Flüssigkeit um die Kathode. Die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit und der elektroosmotische Druck erwiesen sich als der elektrischen Feldstärke direkt proportional.

Wenn sich in den Röhren verschiedene Flüssigkeiten befanden und an die Elektroden eine Wechselspannung von einigen tausend Volt angelegt wurde, dann hob sich die weniger assoziierte Flüssigkeit, der elektroosmotische Druck war jedoch dem Quadrat der Feldstärke proportional (2, 3). Die neuen Versuche bewiesen weiterhin, daß in diesem Fall auch die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit eine quadratische Funktion der Feldstärke ist.

Um diese Funktion messen zu können, wurden in die Röhren des Versuchsgefäßes in waagerechter Lage, also senkrecht auf die Röhren, zwei Glasröhrchen eingeschmolzen, und zwar so, daß ihre Achsen in eine Höhe fielen. Wenn sich nun die Flüssigkeit während des Versuches in der einen Röhre des Gefäßes senkte, so konnte sie durch Zutropfenlassen neuer Flüssigkeit ständig ergänzt werden. Andererseits konnte die ergänzte oder die emporgetriebene Flüssigkeit nicht höher als bis zur Einschmelzstelle steigen, weil sie durch das angeschmolzene Röhrchen abfloß. Die geschilderte einfache Einrichtung sicherte dauernd das hydrostatische Gleichgewicht der beiden Flüssigkeitssäulen. Die Konzentration veränderte sich während einer Messung nicht wesentlich, da die Strömungsgeschwindigkeit, aus der die Abfallzeit von 5 Tropfen bestimmt wurde, klein war.

B. Im zweiten Teil der Versuche dienten 0,5, 1, 1,8 und 3 mm dicke Bakelitplatten als Diaphragmen, in deren Mitte je ein Loch von 0,25 mm Durchmesser gebohrt wurde (Gefäß IIa). Wenn in den beiden Röhren des Gefäßes dieselben Flüssigkei-

ten (Azeton / Azeton) der Wirkung eines elektrischen Gleichfeldes ausgesetzt wurden, bemerkte man folgendes:

a) Die die negative Elektrode umgebende Flüssigkeit stieg empor;

b) der elektroosmotische Druck war dem Quadrat der Feldstärke proportional;

Tabelle 1

Kapillarlänge in mm	Volt/cm	p_1 in cm	Volt/cm	p_2 in cm	p_1/p_2
0,5	2500	15,5	1250	3,8	4,1
1,0	2500	7,4	1250	1,9	3,9
1,8	2500	3,9	1250	0,9	4,3
3,0	2500	2,3	1250	0,5	4,2

c) Der elektroosmotische Druck war der Dicke der Membran (also der Kanallänge) umgekehrt proportional (s. auch Abb. 1).

d) Die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit war der Feldstärke direkt, der Kapillarlänge umgekehrt proportional. Zu diesen Versuchen wurde das Gefäß in gleicher Weise modifiziert wie unter A.

Befanden sich in den beiden Röhren des Gefäßes verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Azeton und Methylalkohol, und ragte die negative Elektrode ins Azeton, dann stieg das Azeton in die Höhe. Falls umgekehrt die positive Elektrode ins Azeton tauchte, so stieg zuerst das Azeton empor, und die die negative Elektrode umgebende Flüssigkeit fing erst dann an zu steigen, wenn die Vermischung der beiden Flüssigkeiten genügend fortgeschritten war (2). Man kann also sagen, daß das Emporsteigen der Flüssigkeiten, wenigstens eine Zeitlang, von der Polarität der Elektrode unabhängig ist und daß, auf Grund der Versuche, die schlechter leitende Flüssigkeit emporsteigt. Beim Anwenden von Wechselstrom stieg ebenfalls die schlechter leitende Flüssigkeit empor (2).

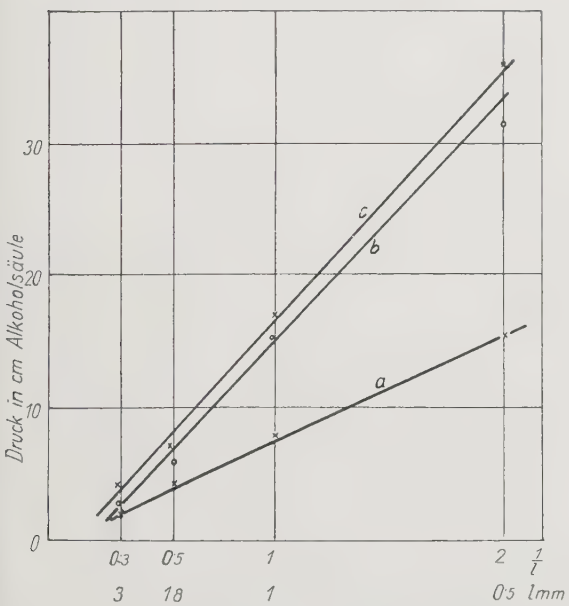


Abb. 1. Der elektroosmotische Druck als Funktion der Kapillarlänge (l). Diaphragma eine durchbohrte Bakelitplatte. Gleichspannung, 2500 V
a) mit Azeton,
b) mit Azeton-Methylalkohol (Kathode im Azeton)
c) mit Azeton-Methylalkohol (Anode im Azeton)

Die Versuche zeigten fernerhin, daß der elektroosmotische Druck, bei Gleichstrom und bei Wechselstrom, der Feldstärke quadratisch und der Kapillarlänge umgekehrt proportional ist, wenn in den beiden Röhren des Gefäßes IIa verschiedene Flüssigkeiten waren (s. Abb. 1).

C. Im dritten Teil der Versuche wurde ein Diaphragma aus einer Kapillare von 10 mm Länge und 0,25 mm Durchmesser angewandt (Gefäß IIb). Dadurch gestalteten sich die Versuchsergebnisse etwas anders. Mit Gleichspannung stieg immer die Flüssigkeit um die negative Elektrode empor, auch dann, wenn in den beiden Röhren verschiedene Flüssigkeiten waren. Der elektroosmotische Druck war in beiden Fällen (gleiche und ungleiche Flüssigkeiten) der Feldstärke direkt proportional. Mit Wechselspannung stieg auch weiterhin die schlechter leitende Flüssigkeit empor, es bestand aber ein linearer Zusammenhang zwischen Feldstärke und elektroosmotischem Druck.

D. Im vierten Teil der Versuche wurde ein Diaphragma aus Jenaer „G1"-Glasfilter verwendet. Befand sich in beiden Röhren des Gefäßes Azeton, so bemerkte man, daß mit niedriger Gleichspannung der elektroosmotische Druck der Feldstärke linear, mit höherer quadratisch proportional ist. Wächst die Spannung, dann verändert sich auch der Exponent von 1 auf 2 (Abb. 2). Abweichend von den bisherigen Versuchen wurde bei kleinen Spannungen kein Gegendruck angewandt, weil der osmotische Druck zu klein war. Außerdem stieg die Flüssigkeit bei kleiner Spannung in einer schrägen Kapillare empor, bis sich Gleichgewicht einstellte, weil die Niveauänderung in einer senkrecht gestellten Kapillare viel zu klein war, um exakte Werte zu erhalten.

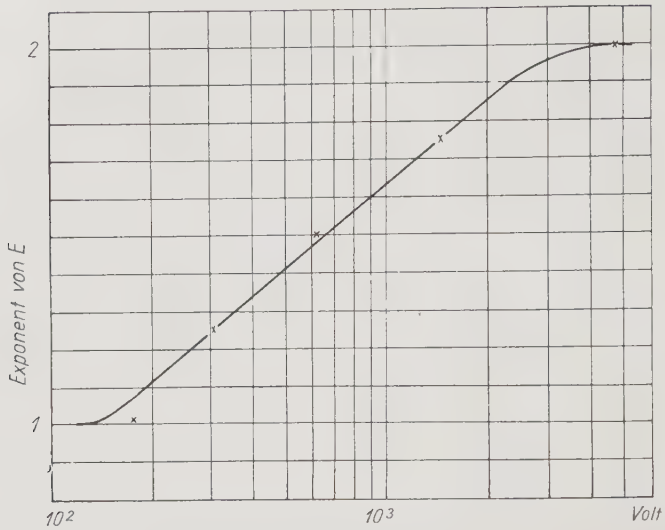


Abb. 2. Der Exponent von E als Funktion der Feldstärke, im Gefäß mit dem Sinterglasdiaphragma „G1", bei der Gleichstromelektroosmose

Diskussion

Mit dem Jenaer Sinterglas-„G3"-Diaphragma gelten also die Gesetze der Elektroosmose unabhängig davon, ob das Diaphragma auf beiden Seiten von derselben oder verschiedenen Flüssigkeiten benetzt wird. Auf die Strömungsrichtung ist die Coehn-Regel anwendbar. Ebenfalls gilt, was die Strömung der Flüssigkeiten anbelangt, das Hagen-Poiseuille-Gesetz, dessen Gültigkeit einerseits aus den Dimensionen der Diaphragmakapillaren, andererseits aus der Gültigkeit der Gesetze der Gleichstromelektroosmose hervorgeht, zu deren Ableitung, wie bekannt, das Hagen-Poiseuille-Gesetz benutzt wurde. Bei der Wechselstromelektroosmose ist der quadratische Zusammenhang zwischen elektroosmotischem Druck und Feldstärke mit Hilfe des Hagen-Poiseuille-Gesetzes aus der quadratischen Funktion der elektroosmotischen Strömungsgeschwindigkeit und der Feldstärke zu entnehmen.

Bei den durchlochten Bakelitplatten (Gefäß IIa) verliert das Hagen-Poiseuille-Gesetz seine Gültigkeit wegen den Kapillardimensionen. Handelt es sich um eine kurze Kapillare, dann bekommt man den Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druck aus dem Energiesatz, nach welchem die Strömungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Druckes proportional ist. Aus der Tatsache, daß die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit der Feldstärke linear proportional ist, folgt nach dem Energiesatz der quadratische Zusammenhang zwischen Druck und Feldstärke, was auch mit den Versuchsergebnissen in Zusammenklang steht. Der quadratische Zusammenhang zwischen Druck und Feldstärke ist gleichfalls eine Folge der Kapillardimension. Wird die Kapillare verlängert (Gefäß IIb), so gilt das Hagen-Poiseuille-Gesetz, und der Druck wird bei der Gleichstromelektroosmose ebenso wie bei der Wechselstromelektroosmose zur linearen Funktion der Feldstärke.

Bei den Bakelitdiaphragmen wird aber nicht nur das Hagen-Poiseuille-Gesetz ungültig, sondern auch einige andere Gesetzmäßigkeiten der Gleichstromelektroosmose ändern sich. So war z. B. in diesem Fall die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit der Kapillarlänge umgekehrt proportional. Die Coehn-Regel verliert ihre Gültigkeit, wenn das angewandte Flüssigkeitspaar aus verschiedenen Flüssigkeiten besteht. Das mag in den kurzen Kapillaren in der nicht genügend ausgeprägten Doppelschicht zu suchen sein. Demzufolge wird hier die Strömungsrichtung von der Leitfähigkeit der Flüssigkeiten bestimmt. Wird die Struktur der Doppelschicht ausgeprägter, wie bei längeren Kapillaren (Gefäß IIb), so stellt sich die Gültigkeit der Coehn-Regel wieder ein.

Die Versuche mit dem Sinterglasfilter „G1" beweisen, daß bei geeigneten Kapillardimensionen die geometrischen Dimensionen der Kapillare nicht eindeutig entscheiden, mit welcher Potenz die Feldstärke

mit dem osmotischen Druck zusammenhängt. Der Exponent variiert mit der Höhe der Feldstärke. Dieses kann vielleicht so erklärt werden, daß bei höherer Spannung die Strömung infolge großer Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr laminar ist und damit das Hagen-Poiseuille-Gesetz seine Gültigkeit verliert.

Zusammenfassung

Elektroosmotische Versuche mit Wechselstrom zeigten, von der gewählten Kapillarlänge (l) und dem Kapillardurchmesser ($2r$) des Diaphragmas abhängig, folgende Gesetzmäßigkeiten:

A. Für $l > r$ sind die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit und der elektroosmotische Druck lineare Funktionen der Feldstärke. Die Flüssigkeit von kleinerer Leitfähigkeit steigt empor.

Für $l \simeq r$ wird der elektroosmotische Druck eine quadratische Funktion der Feldstärke. Unter solchen Verhältnissen muß der quadratische Zusammenhang zwischen elektroosmotischem Druck und Feldstärke nicht unmittelbar dem elektrischen Feld, sondern der Kapillardimension zugeschrieben werden.

B. Für $l \gg r$ werden die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit und der elektroosmotische Druck quadratische Funktionen der Feldstärke. Die stärker assoziierte Flüssigkeit steigt empor.

Bei der Gleichstromelektroosmose ist der elektroosmotische Druck der Feldstärke dann quadratisch proportional, wenn $l \simeq r$. Die Coehnsche Regel verliert ihre Gültigkeit, falls an den beiden Seiten des Diaphragmas verschiedenen Flüssigkeiten sind. Ist $l > r$ oder $l \gg r$, so gelten die Gesetze der Elektroosmose, mögen an den beiden Enden der Kapillare gleiche oder ungleiche Flüssigkeiten sein.

Spezielle Porendimensionen (Jenaer Sinterglasfilter „G1") führen bei Gleichstromelektroosmose zu Übergängen zwischen linearem und quadratischem Zusammenhang mit der Feldstärke.

Literatur

1) László, Z., Kolloid-Z. **114**, 161 (1949).
2) László, Z., Kolloid-Z. **121**, 157 (1951).
3) László, Z., Kolloid-Z. **128**, 100 (1952).

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Debrecen (Ungarn)

Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktions-Kinetik

I. Teil: Kinetik der Ausfällung von Ionen an kristallinen Oberflächen

Von L. Imre

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. März 1953)

Einleitende Bemerkungen

Im Laufe von Untersuchungen über die Adsorption radioaktiver Substanzen an kristallinen Körpern wurde vom Verfasser — vor vielen Jahren — experimentell nachgewiesen (1), daß die Oberflächenprozesse — insofern dieselben an fest-flüssigen Phasengrenzen von stark polarer Natur verlaufen — im allgemeinen aus je drei, nacheinander folgenden Teilprozessen bestehen. Der tiefere Sinn dieses experimentellen Befundes war damals noch nicht recht klar, und der Verfasser mußte sich zunächst in jahrelanger Arbeit damit begnügen, die phänomenologischen Merkmale der erwähnten Oberflächen-Teilprozesse zu erfassen. Manches schien dafür zu sprechen (2), daß der erste, sehr schnell verlaufende Prozeß (damals „erste Stufe der Adsorption" genannt) mit einer gewöhnlichen Adsorption gleichbedeutend ist, der zweite (etwas langsamere) Teilprozeß („zweite Stufe der Adsorption") eine Austauschreaktion darstellt, während der dritte (langsamste) Teilprozeß als eine Einordnung des an der Oberfläche ausgefällten (eingetauschten) Ions in die Gesamtmasse des Gitters anzusehen ist. Es wurde auch bemerkt, daß „die zweite Stufe" und „die dritte Stufe" scharf gegeneinander abzugrenzen sind, während die Grenze zwischen der „ersten Stufe" und „der zweiten Stufe" meist verwaschen erschien.

Indessen zeigten sich im weiteren Verlaufe der Untersuchungen immer zahlreichere Tatsachen, die einem solchen einfachen, mehr morphologischen Schema der Oberflächen-Teilprozesse entschieden widersprachen und zu einer gründlichen Revision dieses Schemas drängten. Doch scheiterte ein jedes Unternehmen zu einer solchen Revision zunächst an gewissen logischen Schwierigkeiten, und es wurde im Laufe der Zeit immer deutlicher, daß eine völlige Klarstellung der „drei Adsorptionsstufen" nicht durchzuführen ist ohne eine gleichzeitige Revision unserer Grundsätze über heterogene Reaktionskinetik überhaupt. Es seien in diesem Zusammenhang die folgenden merkwürdigen Beobachtungstatsachen hervorgehoben:

1. Stellt man die Gleichgewichtsdaten für die gewöhnliche Adsorption bzw. für die Austauschreaktion im Sinne der Langmuir-Hückelschen Gleichung

$$c/a = \frac{1}{z} \cdot c + \frac{1}{z} \cdot \frac{1}{\delta v} \cdot \exp. \left(\frac{E}{RT}\right)$$

dar, so erhält man für z (= Zahl der Adsorptionsstellen) verschiedene Werte, indem der Zahlenwert von z für die Austauschreaktion („Austauschadsorption") meist wesentlich, manchmal sogar größenordnungsmäßig größer ist als für die gewöhnliche Adsorption; es kann also die Geschwindigkeit der letzteren unmöglich die größere sein, und so muß die wechselseitige Beziehung zwischen der „ersten Stufe der Adsorption" und der „zweiten Stufe der Adsorption" anders ausgelegt werden, als es in früheren Arbeiten getan wurde. Gleichzeitig ergab sich auch die merkwürdige Beobachtung, daß der Zahlenwert von

$$\frac{1}{\delta v} \cdot \exp. \left(\frac{E}{RT}\right)$$

in beiden Ausfällungsarten der gewöhnlichen Adsorption bzw. der Austauschreaktion gleich groß ist (3). Dieser Befund läßt sich auf dem Boden der klassischen Theorien nicht recht verstehen (4); denn nach üblichen Vorstellungen müßte ja die Energie der Anlagerung (der gewöhnlichen Adsorption) geringer sein als die der Einlagerung (der Austauschreaktion).

2. Der Zahlenwert von z für die gewöhnliche Adsorption ist in Systemen der oben gekennzeichneten Art meist größenordnungsmäßig geringer als die Gesamtzahl (X) der entsprechenden Ionenart in der festen Wand; es ist also $z/X \ll 1$. Für ein und dasselbe Gitter wächst der Wert von z/X mit zunehmender Lösungsenergie (wenn z. B. das Lösungsmittel geändert wird). Dieser Befund ist unverständlich auf Grund der klassischen Restvalenztheorien von gittergeometrisch eindeutig definierten Oberflächen-Anlagerungskräften.

3. Der Zahlenwert von z/X ist maßgebend für die Kinetik der Einordnung des ausgefällten Ions in das Gitter-Innere (6) (d. h. für die Kinetik der „dritten Stufe der Adsorption"); zur gleichen Zeit ist aber z/X auch maßgebend für die Kinetik der Ausfällung der Gittersubstanz aus übersättigten Lösungen (7) (im Falle von geringen Übersättigungen). Eine solche Bedeutung von z/X für die heterogene Kinetik ist vom Standpunkte der klassischen Theorien unverständlich, denn sie steht in Widerspruch zur Nernst-Brunnerschen Theorie über heterogene Reaktionskinetik.

4. Die Geschwindigkeit der Austauschprozesse ist temperaturabhängig, im Sinne der geläufigen Aktivierungsvorstellungen. Aber auch die Gleichgewichtskonstante dieser Prozesse ist temperaturabhängig (8) (mit derselben Aktivierungsenergie), und das ist auf dem Boden der klassischen Theorien nicht mehr verständlich, weil ja das Endresultat der Austauschreaktion eindeutig vorgegeben sein sollte durch die Gesamtzahl (X) der gittergeometrisch bestimmten Bausteine der festen Wand, unabhängig von der Temperatur.

5. Im Falle von „Selbstadsorption" mag es vorkommen, daß den verschiedenen Gitterbestandteilen verschiedene Adsorbierbarkeiten zukommen. Eine solche „Asymmetrie" zeigt sich auch immer in dem Verhalten des betr. Gitters, wenn es als Elektrode fungiert (9): der Wert des Elektrodenpotentials zeigt eine merkwürdige Ähnlichkeit zur Adsorptionsisotherme — wiederum in Widerspruch zur klassischen (Nernst-Haberschen) Theorie solcher Elektrodenpotentiale.

6. Für die Kinetik der Elektrolyse von Ionen behält die Adsorption im wesentlichen dieselbe Bedeutung bei wie für die Ausfällung von Salzen aus übersättigten Lösungen (10) — in merklichem Widerspruch zur Nernst-Försterschen Theorie solcher elektrolytischen Abscheidungen.

Alles in allem läßt sich also heute schon mit Sicherheit sagen, daß die kinetischen Erscheinungen heterogener Systeme manche, z. Zt. unverständliche Merkmale an sich tragen, die erst durch das Studium der Adsorption in greifbare Nähe rücken, die also in den klassischen Theorien der heterogenen Reaktionskinetik überhaupt nicht berücksichtigt werden konnten (weil zur Zeit der Entstehung jener Theorien die feineren Züge der Adsorption noch unbekannt waren). Eine mögliche Klarlegung des Mechanismus unserer drei „Adsorptionsstufen" sollte also von einiger Bedeutung sein — über das Studium des adsorptiven Verhaltens radioaktiver Substanzen hinaus — auch für allgemeine prinzipielle Probleme der Reaktionskinetik heterogener Systeme, im Rahmen der ausgedehnten Fragestellung: Wieweit kommt man dem Verständnis heterogener Reaktionen näher, wenn man die Tatsache der verschiedenen Arten von elementaren Oberflächenprozessen (wie als ein solcher die gewöhnliche Adsorption, die Austauschadsorption usw. aufgefaßt werden kann) vor Augen hält? Der Verfasser stellt sich nun das Ziel, der Beantwortung dieser Frage auf dem Boden der oben skizzierten experimentellen Befunde näher zu kom-

men, und zwar unter Zuhilfenahme radioaktiver Forschungsmethoden. Es soll zunächst die Kinetik der Ausfällung (des Kristallwachstums) aus übersättigten Lösungen behandelt werden, dann folgen experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Kinetik der isothermen Umkristallisation bzw. Destillation. In weiteren Arbeiten sollen dann kinetische Probleme der Elektrochemie, sowie Probleme der heterogenen Katalyse sowohl experimentell wie theoretisch in Angriff genommen werden.

1. Der erweiterte kinetische Ansatz für Kristallwachstum

Die wohlbekannte Nernst-Brunnersche Theorie der Ausfällungsreaktionen (11) stützt sich auf die Annahme, daß alle Elementarprozesse in der fest-flüssigen Grenzschicht sehr schnell verlaufen im Verhältnis zur Hindiffusion in diese Grenzschicht. Diese Annahme hat manches Gemeinsame mit Langmuirs Hypothese, nach welcher die an die feste Oberfläche anprallenden, in Wechselwirkung mit den Gitterkräften gelangenden Teilchen ihre Energie sehr schnell (innerhalb je einer Schwingung) verlieren (dem festen Körper übergeben), daß man also die elementaren Oberflächenprozesse in der Weise adäquat beschreiben kann, indem man die ganze Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) zwischen der Oberfläche und dem stoßenden Teilchen als Enthalpiezunahme des festen Körpers in Rechnung trägt.

Nun ist aber für den Fortschritt der Reaktion nicht unmittelbar die Wechselwirkungsenergie selbst verantwortlich, sondern die freie Energie (Δg für je einen elementaren Prozeß); diese letztere unterscheidet sich von $\Delta\varepsilon$ durch den Entropiezusatz, dessen Zahlenwert entscheidend durch das noch nicht besetzte Phasenvolumen (Φ) der Oberfläche und durch die Konzentration (c) der Lösung bestimmt ist. Da im Laufe einer beliebigen heterogenen Reaktion im allgemeinen beide Größen (Φ und c) sich ändern, so ändert sich auch die freie Energie (Δg) und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Über den genauen Verlauf der freien Energie — in Abhängigkeit vom dem Abstand (r) zwischen fester Wand und stoßendem Teilchen — kann von vornherein im allgemeinen keine Aussage gemacht werden, aber dies ist auch nicht unbedingt nötig zur formalen Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Soviel ist sicher, daß die freie Energie zunächst (bis an die unmittelbare Nähe des Gitters) sich nur deshalb ändert, weil die Konzentration (c) der Lösung von der Gleichgewichtskonzentration (C) abweicht; von einer gewissen Entfernung (r^*) abwärts ändert sich dann die freie Energie infolge der Wechselwirkungsenergie und der Oberflächenentropie. Im Gleichgewicht besteht kein Unterschied — hinsichtlich der freien Energie — zwischen Lösung und fester Wand: der Zustand kann durch eine „Gleichgewichtslinie" ($A_\infty \ldots a_\infty$) dargestellt werden. In einem beliebigen Zeitpunkt (t) der Reaktion besteht aber ein von Null verschiedener Unterschied (Δg) — hinsichtlich der freien Energie — zwischen Lösung und fester Wand (siehe die schematische Abb. 1); aus diesem Unterschied entsteht die „treibende Kraft" der Reaktion.

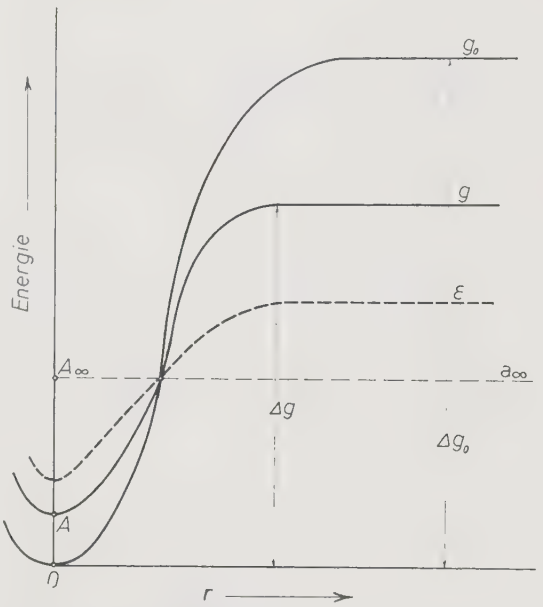


Abb. 1. Hypothetischer Verlauf der freien Energie-Funktion einer fest/flüssigen Grenzschicht, im Falle von ungehemmten Austauschprozessen (schematisch)

Diese ganz allgemeinen Überlegungen mögen nun auf den besonderen Vorgang der Austauschreaktionen angewandt werden, und zwar zunächst in Selbstadsorptionssystemen. Nehmen wir an, wir hätten einen Bleisulfatkristall in Berührung mit gesättigter $PbSO_4$-Lösung, und nun geben wir der Lösung einen Pb^{++}-isotopen radioaktiven Indikator, z. B. Thorium B, zu; es fragt sich, mit welcher Geschwindigkeit dieser Indikator in die feste Wand aufgenommen

wird, wenn die Kurve der freien Energie einen der Abb. 1 entsprechenden Gang aufweist.

Bei entsprechender Rührung gelangt die Indikatormenge

$$D \cdot F \cdot \left(- \frac{\partial c}{\partial r} \right) \approx D \cdot F \cdot \frac{c}{d} \qquad [1]$$

pro Zeiteinheit an die Oberfläche, wenn D = Diffusionskoeffizient, F = Oberflächengröße, d = Dicke der Nernstschen adhärierenden Flüssigkeitsschicht. Von dieser Menge werden aber diejenigen ThB-Ionen, deren kinetische Energie größer ist als Δg, wieder zurückgelöst werden (oder aber eine ebenso große Zahl anderer ThB-Ionen aus der Grenzschicht herausgeschlagen), und diese zurückgelöste Menge muß von dem obigen Wert [1] subtrahiert werden, damit die tatsächliche Zunahme der eingetauschten Indikatormenge pro Zeiteinheit gefunden wird.

Nun ist aber die Konzentration dieser energiereichen Ionen gleich

$$c \cdot e^{-\Delta g/kT};$$

demzufolge hat die Menge der pro Zeiteinheit aus der Oberflächenschicht zurückgelösten Ionen den folgenden Wert:

$$D \cdot F \cdot \frac{c}{d} \cdot e^{-\Delta g/kT} \qquad [2]$$

Die Differenz beider Ausdrücke [1] und [2] ergibt also die pro Zeiteinheit eingetauschte Ionenmenge wie folgt:

$$- V \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot F \cdot \frac{c}{d} \cdot (1 - e^{-\Delta g/kT}) \qquad [3]$$

(V = Volumen der Lösung)

Nun ist

$$\Delta g = kT \cdot \ln \frac{c}{c'},$$

also ist

$$- V \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot F \cdot \frac{c}{d} \cdot \left(1 - \frac{c'}{c}\right) = D F \cdot \frac{c - c'}{d} \qquad [4]$$

wenn c' die jeweilige Gleichgewichtskonzentration bedeutet, d. h. diejenige Konzentration, die mit der zur Zeit t schon belegten Oberfläche das Gleichgewicht halten würde.

Die Austauschgleichung [4] kann unter Umständen gute Dienste leisten, zumindestens als Näherungsansatz; es läßt sich aber die Realitätsbedeutung von Abb. 1 (auf die sich Gl. [4] stützt) gar nicht verallgemeinern. Es ist ja nur eine allzu gut bekannte Tatsache, daß gitterfremde Ionen oft eine diffuse Schicht in der Nähe der Oberfläche bilden, indem sie in eine lose adsorptive Bindung mit dem Kristallkörper eingehen, offenbar noch als hydratisierte Ionen. Die Lage solcher diffusen Ionenschichten kann keinesfalls mit der Lage des absoluten Minimums der freien Energie übereinstimmen, vielmehr muß man sich vorstellen, daß solche fremdartigen Ionen sich in einer mehr oder weniger tiefen Potentialmulde befinden, die einem relativen Minimum der freien Energie entspricht, manchmal in einer bis zu mehreren Ionenradien sich erstreckenden Entfernung von der festen Wand. Aber auch in Selbstadsorptionssystemen muß man bis zu einem gewissen (wenn auch nur geringen) Grade mit einem solchen, relativen Minimum der freien Energie rechnen; die unter Punkt 4 der Einleitung erwähnte Eigentümlichkeit der Austauschreaktionen könnte man kaum anders verstehen.

Es wird die Aufgabe des nächsten Abschnittes sein, die Frage zu untersuchen, wie denn ein solches relatives Minimum der freien Energie in der Grenzschicht zustande kommen kann; soviel sei aber schon hier vorweggenommen, daß die an die Oberfläche anprallenden hydratisierten Ionen wegen ihrer mäßigen Beweglichkeit noch zu lose mit den sehr rasch schwingenden Gitterbestandteilen gekoppelt sind, um ihre Energie unmittelbar dem Gitter zu übergeben. Letzten Endes bedeutet dies so viel, daß ein Teil der Wechselwirkungsenergie auf den noch teilweise hydratisierten Zustand des stoßenden Ions anfällt, etwa in einem der Abb. 2 entsprechenden Sinne. Wie aus Erörterungen des nächsten Abschnittes hervorgehen wird, bleiben die Ionen mit der durchschnittlichen kinetischen Energie in der Potentialmulde M haften, und nur diejenigen Ionen, deren kinetische Energie größer ist als δg, können in die Oberfläche dadurch eingetauscht werden, daß sie ihre Energie unmittelbar dem Gitter übergeben. Offenbar kann jetzt der an die feste Phase entfallende Anteil der freien Energie nur bis zur Höhe des Punktes P zusammenschrumpfen, d. h. die Gleichgewichtslinie (A'_∞ ... a'_∞) läuft durch diesen Punkt. In einem beliebigen Zeitpunkt (t) der Reaktion besitzt der gesamte Unterschied an freier Energie (zwischen Lösung und Gitter) den Wert $\Delta g'$ (siehe die Abb. 2)*), und die Geschwindig-

*) Über die Bedeutung der Annahme, daß die freie Energie am Anfang der Reaktion dem schematischen Kurvenverlauf entsprechen dürfte, soll w. u. die Rede sein.

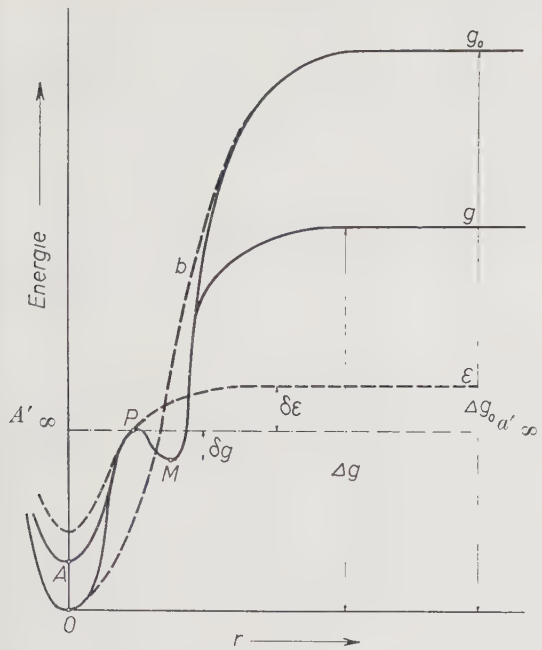


Abb. 2. Hypothetischer Verlauf der freien Energie-Funktion in einer fest/flüssigen Grenzschicht, im Falle von gehemmten Austauschprozessen (schematisch)

keit des Austauschprozesses nimmt den folgenden Wert an (in teilweiser Analogie zur Gl. [3]):

$$-V\frac{\partial c}{\partial t} = DF\cdot\frac{c}{d}\cdot e^{-\delta g/kT}\left(1-e^{-\Delta g'/kT}\right) = DF\cdot\frac{c}{d}\cdot e^{-\delta g/kT}\cdot\left(1-\frac{c'}{c}\right) = qDF\cdot\frac{c-c'}{d} \qquad [5]$$

Dem Faktor $q = e^{-\delta g/kT}$ kommt die Bedeutung eines Aktivierungsfaktors der Austauschreaktion zu. Weiterhin ersieht man sofort, daß auch die Gleichgewichtslage verschoben wird (verglichen mit dem „reinen Fall", wenn keine Potentialmulde existiert), und zwar zugunsten der Lösung*), weil ja $\Delta g'_o < \Delta g_o$. Der Unterschied $\Delta g_o - \Delta g'_o$ entspricht dem Wert von δg (siehe die Abb. 2), also vermindert sich der Austausch-Verteilungskoeffizient ebenfalls um den Faktor

$$q = e^{-\delta g/kT}$$

in Übereinstimmung mit den unter Punkt 4 der Einleitung erwähnten experimentellen Befunden.

Nach diesen Vorbemerkungen über Austauschprozesse möge nun auf die Diskussion der Kinetik des Kristallwachstums selbst eingegangen sein. Zu diesem Zweck sei wiederum ein Gedankenexperiment mit radioaktiven Indikatoren gemacht, und zwar in folgender Weise. Zunächst soll ein solches System untersucht werden, welches sich in bezug auf Lösungskonzentration (c) im Gleichgewicht befindet (also $c = C$ = Löslichkeit der Gittersubstanz), z. B. Bleisulfatkristallpulver in Berührung mit seiner gesättigten Lösung; dieser Lösung setzen wir ein radioaktives Bleiisotop, z. B. ThB zu, und nun rühren wir das Gemisch nach der üblichen Experimentiertechnik. Nach einiger Zeit stellt sich das Gleichgewicht von Adsorption und Austauschreaktion ein, aber die Einwanderung von ThB in das Gitter verbleibt noch, sie geht viele Stunden lang weiter. Die Kinetik dieser langsamen Einwanderung des radioaktiven Indikators konnte mit exakten Methoden verfolgt und dadurch erklärt werden (12), daß die Oberfläche des Kristalls infolge isothermer Umkristallisation sich in dauerndem Auf- und Abbau befindet und demzufolge die in die äußerste Oberflächenschicht eingetauschten ThB-Ionen allmählich in die tieferen Schichten des Gitters eingeschlossen werden (13). Für die Geschwindigkeit eines solchen Effektes ist offenbar die Menge der pro Zeiteinheit eingetauschten ThB-Ionen und zur gleichen Zeit die Menge der an der Oberfläche ausgefällten Lösungsionen maßgebend. Besitzt diese letztere den Zahlenwert y und ist die Gesamtzahl der entsprechenden Bestandteile der festen Wand X, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebiges, vorher schon eingetauschtes ThB-Ion pro Zeiteinheit in das Gitter „eingegraben" wird, gleich folgendem Ausdruck:

$$w = y/X$$

= pro Zeiteinheit „begrabener" Bruchteil der Oberfläche.

Den Zahlenwert von w findet man dadurch, indem man ausdrückt, wieviel Pb^{++}-Ionen ohne Austausch pro Zeiteinheit an der Oberfläche verankert werden, d. i. sich einfach anlagern (adsorbiert werden).

Wie aus den obigen Darlegungen ersichtlich ist, kann mit dem Begriff „eigentliche Adsorption" (einfache Anlagerung) nur derjenige Bruchteil der Oberflächen-Ionenschicht bezeichnet werden, dessen Stoßenergie unmittelbar an die Lösung abgegeben wurde, denn die unmittelbar an das Gitter übergebene Energie ($\Delta\varepsilon - \delta\varepsilon$ in Abb. 2) dient ja zur Aufrechterhaltung der Energiebilanz von Austauschreaktionen. Die Menge der adsorbierten Ionen besteht also aus denjenigen Ionen, die sich in der

*) Vgl. hierüber auch die Erörterungen im Schlußabschnitt der vorliegenden Arbeit, S. 37.

obenerwähnten Potentialmulde der freien Energie (an der Stelle M in Abb. 2) befinden. Hat sich schon der stationäre Zustand zwischen der festen Wand und dem Inneren der Lösung hergestellt (befindet sich also das System beinahe schon in einer der Linie $A'_\infty \ldots a'_\infty$ entsprechenden Lage), so ist dauernd mit der nachstehenden statistischen Beziehung weiter zu rechnen*):

$$\frac{\text{Ionenkonzentration in der Potentialmulde } M}{\text{Konzentration der Wand-Ionen im Austauschgebiet } P \ldots P'} = \exp.\left(\frac{\delta g}{kT}\right) \qquad [6a]$$

Über die linke Seite dieser Beziehung läßt sich z. Zt. nur so viel sagen, daß dieselbe proportional sein muß dem Verhältnis z/X, das heißt:

$$z/X = \text{const. exp.}\left(\frac{\delta g}{kT}\right) \qquad [6b]$$

Nun kann im Falle eines Ausfällungsprozesses von geringer Geschwindigkeit (z. B. einer geringen Übersättigung der Lösung) durchweg mit einem solchen stationären Zustand gerechnet werden, und daraus ergibt sich folgendes für die Geschwindigkeit der Adsorption des radioaktiven Indikators:

In den sich dauernd erneuernden (z. B. wachsenden) Oberflächenschichten ist die Zahl der eingetauschten radioaktiven Indikator-Ionen um den Faktor

$$q = \exp.\left(-\frac{\delta g}{kT}\right)$$

geringer, als wenn alle Stöße der in die Grenzschicht gelangenden Ionen zum Austausch mit den Wand-Ionen führten, d. h. wenn das Mischungsverhältnis

$$\left.\frac{\text{radioaktive Indikatormenge}}{\text{Menge der gewöhnlichen } Pb^{++}\text{-Ionen}}\right\} \text{in der Wand}$$

denselben Wert hätte wie in der mit dem Gitter in Gleichgewicht stehenden Lösung. Dementsprechend ist das Verhältnis zwischen der pro Zeiteinheit adsorbierten Menge und der pro Zeiteinheit eingetauschten Menge um den Faktor $1/q$ größer als z/X.

*) Infolge der ununterbrochenen Wechselwirkung mit den anprallenden Ionen erlangen die Bestandteile der festen Wand eine große Beweglichkeit, deren Ergebnis sich in dem Austauschstrom von Ionen im Gebiet $P \ldots P'$ zeigt. Im Laufe dieser Hin- und Herbewegung senkrecht zur Oberflächenwand muß eine beträchtliche Konzentration in diesem Gebiet zustande kommen, deren Größe wahrscheinlich um das Vielfache denjenigen Wert übertrifft, den man erhalten würde, wenn man die Oberfläche als ein statisches Gebilde ansieht und dementsprechend die durchschnittliche Konzentration im Gebiet $P \ldots P'$ einfach mit Hilfe des Boltzmannschen Ansatzes berechnet.

Mit anderen Worten: die Menge δy_+ der pro Zeiteinheit adsorbierten radioaktiven Ionen wird dadurch erhalten, daß man die Menge der pro Zeiteinheit eingetauschten Indikator-Ionen mit dem Faktor

$$\frac{z}{X} \cdot \frac{1}{q} \quad \text{multipliziert, d. h.:}$$

$$\delta y_+ = \frac{z}{X} \cdot \frac{1}{q} \cdot DF \cdot \frac{c^+}{d} \cdot \exp.\left(-\frac{\delta g}{kT}\right) = \frac{z}{X} \cdot DF \frac{c^+}{d}, \qquad [7a]$$

wenn c^+ = Konzentration der Indikator-Ionen in der Lösung. Von den so an der Oberfläche adsorbierten Ionen werden aber diejenigen, deren kinetische Energie mindestens $\Delta g'$ ausmacht, wieder zurückgelöst (oder sie führen zur Rücklösung anderer Indikator-Ionen von der Oberfläche); für die Rücklösung gilt also Gl. [7b] wie folgt*):

$$\delta y_- = \frac{z}{X} \cdot DF \frac{c^+}{d} \cdot \exp.\left(-\frac{\Delta g'}{kT}\right) \qquad [7b]$$

Als resultierende Geschwindigkeit der Adsorption ergibt sich also die Gl. [8] (in Analogie zu Gl. [5]) in der Form:

$$\delta y = \frac{z}{X} \cdot DF \cdot \frac{c^+ - c'}{d} \qquad [8]$$

(c' = Gleichgewichtskonzentration des radioaktiven Indikators)

Nun indiziert aber das Verhalten des radioaktiven Indikators das genau gleiche Verhalten der übrigen, mit ihm isotopen Pb^{++}-Ionen der Lösung. Um also die Gesamtmenge y der pro Zeiteinheit adsorbierten Pb^{++}-Ionen (und damit diejenige der $PbSO_4$-Molekeln) erhalten zu können, muß in Gl. [8] an Stelle von c^+ die Konzentration (c) der übersättigten Lösung und an Stelle von c' die Gleichgewichtskonzentration (C) der Lösung eingesetzt werden. Auf diese

*) In Gl. [7a] wird in dem Wahrscheinlichkeitsfaktor

$$\exp.\left(-\frac{\Delta g'}{kT}\right)$$

die Energie $\Delta g'$ eingesetzt und nicht diejenige Energie, die dem Unterschied zwischen dem Inneren der Lösung und dem Boden der Potentialmulde M entspricht. Dieses Verfahren ist darin begründet, daß im Falle des oben erwähnten stationären Zustandes die Adsorption je eines Ions gleichzeitig die Verschiebung je eines anderen Ions auf das höhere — der Lage des Punktes P entsprechende — Energieniveau automatisch nach sich zieht. Es gelten also — in den hier behandelten Austausch-Systemen — für die Rücklösung der adsorbierten Ionen dieselben Beziehungen wie für diejenigen der Austausch-Ionen.

Weise ergibt sich das untenstehende Resultat:

$$y = \frac{\partial m}{\partial t} = \frac{z}{X} \cdot DF \cdot \frac{c - C}{d} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \qquad [9]$$

V = Volumen der Lösung

Die in der Zeiteinheit an der ganzen Oberfläche ausgefällte Menge gelöster Ionen hat nun — im Sinne der obigen Erörterungen — den folgenden Wert:

$$w \cdot X = y;$$

sie wird also ebenfalls durch Gl. [9] erfaßt.

Diese Gleichung [9] weicht von der Nernst-Brunnerschen kinetischen Gleichung um den Faktor

$$z/X = \varkappa$$

ab, und dieser Faktor ist meistens sehr viel geringer als die Einheit. Es ist also unerläßlich, die Gl. [9] auch experimentell zu prüfen.

Es wurden experimentelle Untersuchungen sowohl über die Geschwindigkeit der Aufhebung von Übersättigung in Anwesenheit des Kristallpulvers, wie auch über die Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in mäßig untersättigten Lösungen der Kristallsubstanz, und zwar durchweg in solchen Systemen durchgeführt, in denen die Adsorption direkt (mit Hilfe von Konzentrationsmessungen) gemessen werden konnte. Aus den Meßdaten über Adsorption wurde dann der Zahlenwert von z berechnet (durch Anwendung der Langmuirschen Isothermengleichung), während der Zahlenwert von X mit Hilfe der radioaktiven Indikatoren bestimmt wurde (14). Die Konzentration der Lösungen wurde teils mit Hilfe des Langeschen Photozellen-Colorimeters bestimmt (in $PbSO_4$-Bleisulfat-Systemen), teils mikrojodometrisch gemessen (Ba^{++}-Jonen in Systemen $BaSO_4$-Bariumsulfatlösung) oder konduktometrisch ausgewertet (SO_4^{++}-Jonen in Systemen von der Zusammensetzung $BaSO_4$-Kristallpulver/Bariumsulfatlösung). Es wurde äußerste Sorge dafür getragen, daß die übersättigten Lösungen völlig staubfrei gehalten waren und in gut verschlossenen Gefäßen mit den Kristallpulvern in Berührungen kamen (15).

Ein Teil der Resultate ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Größe:

$$Y = \frac{V}{t} \cdot \ln \frac{C - c_0}{C - c},$$

deren Zahlenwert nach der Nernstschen Theorie gleich DF/d, nach unserer obigen Theorie aber gleich $\varkappa \cdot DF/d$ sein soll (c_0 bedeutet den Wert von c zur Zeit Null). Wie aus den Daten der Tabelle hervorgeht, trifft die Nernstsche Theorie sehr gut bei größeren Übersättigungen zu, aber in der Nähe des Lösungsgleichgewichtes (wenn also mit dem oben diskutierten stationären Zustand gerechnet werden kann) hört die Gültigkeit des Nernstschen An-

Tabelle 1

Wachstumsgeschwindigkeit von Bariumsulfat (künstl. Kristallpulver) in übersättigten $BaSO_4$-Lösungen

Masse des Kristallpulvers = 0,05 g, mit spez. Oberfläche $1{,}01 \cdot 10^4$ cm²/g; $\varkappa = 0{,}04$; Lösungsmittel: Wasser; Temperatur: 293° K; $C = 1{,}0704 \cdot 10^{-5}$ g Mol/cm³

t in Min.		$c \cdot 10^8$ in g Mol/cm³	$(c - C) \cdot 10^8$ in g Mol/cm³	V in cm³	Y	
0	—	1,3314	0,261	—	—	
3	—	1,2554	0,185	648	68,34	
4	—	1,2465	0,176	657	59,20	—
5	—	1,2332	0,163	656	58,75	
6	—	1,2121	0,1417	661	64,16	—
7	—	1,1952	0,1248	671	68,09	—
9	—	1,1690	0,0986	658	69,07	
11	—	1,1502	0,0798	662	69,12	—
13	—	1,1343	0,0639	666	70,64	
..	..	(1,1132)	.....	...	....	..
18	—	1,1120	0,0416	653	28,93	
30	—	1,1012	0,0308	637	19,71	
60	—	1,0855	0,0151	651	13,42	
120	0	1,0790	0,0086	660	8,15	
—	60	1,0758	0,0054	653	—	5,06
—	150	1,0738	0,0037	658	—	4,12
—	240	1,0728	0,0024	660	—	3,67

Theoretischer Wert nach Nernst und Brunner ca. 70; theoretischer Wert nach Gl. [9] 2,80

satzes ganz auf, und statt dessen tritt die Gültigkeit unserer Gl. [9] in den Vordergrund.

Es ist sogar vorauszusagen, bei welchen Konzentrationen die Nernstsche Gleichung in unsere obige Gl. [9] überzugehen beginnt. Nach Gl. [7b] beträgt die aus dem Gitter zurückgelöste Ionenmenge*):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = DF\frac{z}{X}\cdot\frac{c}{d}$$

Sobald diese Menge geringer wird als die zeitliche Zunahme der in der Potentialmulde M befindlichen Ionenmenge, d. h. sobald die Ungleichheit

$$DF\frac{z}{X}\cdot\frac{c}{d} < DF\frac{c-C}{d}$$

stark zur Geltung zu kommen beginnt, werden die in dem Austauschgebiet $P \ldots P'$ befindlichen Ionen immer mehr daran verhindert, in den Mechanismus des stationären Zustandes teilweise in die Lösung überzugehen, und es ist leicht einzusehen, daß dies gleichbedeutend ist mit der Ausfällung eines immer größer werdenden Anteils der von der Lösung her ankommenden Ionen. Bei Konzentrationen also, für die

$$c > c_k,$$

wobei c_k durch die Gleichung

$$z/X = \varkappa = \frac{c_k - C}{c_k}$$

definiert ist, wird offenbar die Nernstsche Gleichung erfüllt, während unterhalb c_k allmählich die Gültigkeit unserer Gl. [9] hervortritt. Da nun die Zahlenwerte von c_k und C an der soeben diskutierten Grenze des Nernstschen Gebietes meistens noch ziemlich nahe beieinander liegen, so kann die folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\frac{c_k - C}{C} = \text{kritische relative Übersättigung} \approx \varkappa \quad [10]$$

In der Tabelle 1 ist die Lage der kritischen Konzentration c_k durch eine punktierte Linie angedeutet; es ist ersichtlich, daß auch der Zahlenwert von c_k durchaus in Einklang steht mit der in Gl. [10] ausgedrückten Konsequenz unserer Theorie.

Die aus Tabelle 1 hervorgehende Diskrepanz zwischen der Nernst-Brunnerschen Theorie und der Erfahrung wird nunmehr wohl kaum überraschen, wenn das Problem im Lichte der obigen Auseinandersetzungen beurteilt wird. Aus Gl. [8] folgt ja sofort, daß bei geringen Übersättigungen (bei denen diese Gleichung überhaupt gültig ist) die Geschwindigkeit der Adsorption ein recht langsamer Prozeß sein muß (wegen der Beziehung $z/X \ll 1$) im Verhältnis zur Hindiffusion der Lösungsionen in die Grenzschicht. Es muß also in diesem Gebiet (von sehr geringer Übersättigung) die Adsorption als der langsamste Teilprozeß des ganzen Oberflächenvorganges eben der geschwindigkeitsbestimmende Teilprozeß sein, d. i. die am Anfang dieses Abschnittes erwähnte Voraussetzung der Nernstschen Theorie ist nicht mehr erfüllt. Vom rein kinetischen Standpunkte aus gesehen dürfte die Berücksichtigung dieses Umstandes eine genügend klare Grundlage sichern für das Verständnis der wichtigsten zur Diskussion gestellten Tatsachen. Es bleibt aber noch die energetische Frage übrig, wieso bei den durch die Adsorption geregelten Ausfällungsprozessen (bei geringer Übersättigung) genau die ganze Lösungswärme pro Einzelvorgang frei wird, obgleich je einer elementaren Adsorption (Anlagerung in der Potentialmulde M) scheinbar nur ein Bruchteil der Lösungswärme (nämlich die dem Energiebetrag $\Delta\varepsilon - \delta\varepsilon$ in Abb. 2 entsprechende Wärme) frei wird. Auf diese Frage werden wir im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit zurückkommen. Zum Schluß dieses Abschnittes möge noch versucht werden, unter Zugrundelegung der oben festgestellten prinzipiellen Zusammenhänge ein adäquates kinetisches Bild des Gesamtvorganges von Adsorption und Austauschreaktion zu konstruieren. Die Klarlegung dieses Problems erscheint deshalb so dringend, weil es notwendig sein wird — insbesondere mit Rücksicht auf die theoretischen Konsequenzen der w. u. folgenden Ausführungen —, möglichst zuversichtliche experimentelle Daten für die Zahlenwerte der Aktivierungsenergie δg zu beschaffen, und bei einem solchen experimentellen Unternehmen wird man selbstverständlich in erster Linie an kinetische Messungen denken.

Nun kann der zeitliche Verlauf der Summe von gewöhnlicher Adsorption und Austauschreaktion als die Summe von Gl. [5] und Gl. [8] folgendermaßen dargestellt werden:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = DF\cdot\left(\frac{z}{X} + q\right)\cdot\frac{c^+ - c'}{d}, \quad [11]$$

worin ξ = Summe der adsorbierten und der eingetauschten Indikatormenge zur Zeit t und

$$q = \exp.\left(-\frac{\delta g}{kT}\right)$$

*) Weil ja im Lösungsgleichgewicht $\Delta g' = o$

ist. Wenn der ohnehin langsame Prozeß der Einwanderung des radioaktiven Indikators in das Innere des Gitters vernachlässigt werden kann, so läßt sich folgendes ansetzen:

$$\xi = a - c^+ V,$$

mit a = Gesamtmasse des radioaktiven Indikators im ganzen System, V = Volumen der Lösung.

Aus der früheren Definition der Konzentration c' (siehe S. 24) folgt unmittelbar die nachstehende Proportionalität:

$$\xi : c' = X^* : C,$$

wenn mit X^* *) das folgende Produkt bezeichnet wird:

$$X^* = \left(\frac{z}{X} + q\right) \cdot X$$

(C = Löslichkeit der Gittersubstanz). Es ist also:

$$c' = C \cdot \xi / X^* = C \cdot (a - c^+ V)/X^*$$

Daraus folgt die untenstehende Form der zu lösenden kinetischen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = DF \cdot \left(\frac{z}{X} + q\right) \cdot \frac{1}{d}\left[\left(1 + \frac{CV}{X^*}\right) \cdot c^+ - \frac{CV}{X^*} \cdot \frac{a}{V}\right] \qquad [11a]$$

Setzt man — wie es üblich ist — die Gesamtmenge (a) des im ganzen System befindlichen radioaktiven Indikators gleich der Einheit, und ist $a - \xi = 1 - \xi = p$, so lautet die Lösung von Gl. [11a] folgendermaßen:

$$\ln p + \ln\left(1 - \frac{CV}{X^*} \cdot \frac{\xi}{p}\right) = -\left(1 + \frac{CV}{X^*}\right) \cdot \frac{DF}{V \cdot d} \cdot \left(\frac{z}{X} + q\right) \cdot t \qquad [11b]$$

Die in dieser Gleichung vorkommende Verteilungskonstante

$$CV/X^*$$

ergibt sich aus den Meßdaten am Ende des ganzen Vorganges auf folgende Weise:

$$CV/X^* = (p/\xi)_{t \to \infty};$$

Praktisch bedeutet $t \to \infty$ meistens nicht mehr als Zeiten von weniger als einer Stunde.

Das typische Bild eines Oberflächenvorganges, für den die Gl. [11b] zuständig sein sollte, zeigt sich in Abb. 3. Man bemerkt sofort, daß der Zahlenwert des Ausdruckes

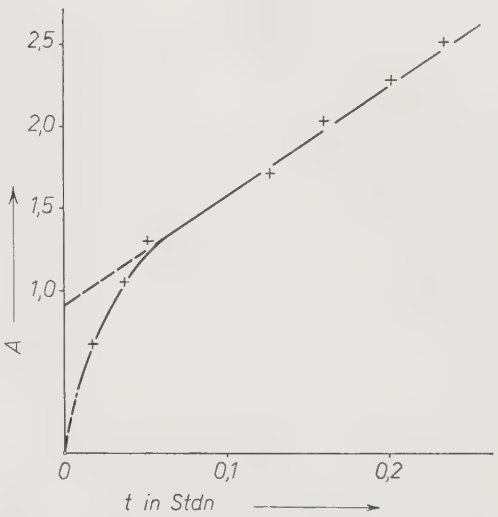


Abb. 3. Geschwindigkeit der Austauschreaktion in Systemen von der Zusammensetzung $PbSO_4/Pb^{++}$-Lösung in Wasser-Alkohol-Gemisch. (Siehe: Trans. Farad. Soc. **35**, 754, Fig. 1).

$$\ln p + \ln\left(1 - \frac{CV}{X^*} \cdot \frac{\xi}{p}\right) = Q$$

kurz nach Anfang des Vorganges tatsächlich proportional mit der Zeit verläuft (wie es von Gl. [11b] verlangt wird), aber in den ersten Sekunden und allerersten Minuten der Reaktion ist die Geschwindigkeit offenbar größer, als sie nach Gl. [11b] sein sollte. Der Verfasser hat sehr viele solche Versuche gemacht, und es kann mit ziemlicher Sicherheit behauptet werden, daß der anfängliche, steilere Verlauf der Reaktionskurve — wie dies an Abb. 3 ins Auge fällt — nicht auf irgendwelchen Versuchsfehlern begründet ist. Die Erklärung kann also nur die sein, daß der Faktor

$$z/X + q$$

erst nach einiger Zeit den für das System kennzeichnenden Zahlenwert erreicht. Andererseits ist dieses letztere wiederum nur dann möglich, wenn die Aktivierungsenergie — welche ja den Zahlenwert dieses Faktors bestimmt — eine solche Eigenschaft des dynamischen Systems ist, deren Zustandekommen eine gewisse, mit gewöhnlichen experimentellen Methoden erfaßbare Zeitdauer beansprucht. Diese Lehre des Experiments bildet einen maßgebenden Ausgangspunkt für die theoretischen Überlegungen des nächsten Abschnittes.

Über eine Grundeigenschaft der freien Energie an Phasengrenzen

In I. Langmuirs Theorie der Adsorption (16) spielt die Feststellung eine aus-

*) Die Größe X^* wird oft (der Kürze halber) als die „Zahl der austauschfähigen Bestandteile der Oberfläche" bezeichnet. Diese Bezeichnung ist offenbar nicht ganz exakt, denn es sind ja — in Systemen der hier behandelten Art — alle Oberflächen-Ionen austauschbar. Es liegt nur in der besonderen Natur des Grenzflächen-Gleichgewichtes, daß es den Anschein hat, als ob nicht alle Wandbestandteile austauschfähig wären.

schlaggebende Rolle, nach welcher die meisten Festkörper fähig zu sein scheinen, die ihnen mitgeteilte Energie sehr rasch (meist innerhalb der Zeit einer einzigen Schwingung) von der betr. Stelle der Oberfläche abzuführen; dadurch wird ja das stoßende Teilchen an der Oberfläche festgehalten — wenn seine ganze Stoßenergie an die feste Wand übergegangen ist. Bezüglich der Energieübergabe selbst erwähnt Langmuir nur so viel, daß dieselbe irgendwie in aperiodischen Bewegungen stattfinden soll, aber an näheren, detaillierten Vorstellungen über den Mechanismus der Energieübertragung findet sich — soweit der Verfasser über die Geschichte dieses Problems orientiert ist — leider nichts in der bisherigen Fachliteratur. Eine klare Vorstellung hierüber ist aber unerläßlich, wenn man die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Erscheinungen der Grenzschicht verstehen will.

Irgendwelche aperiodische Bewegung, wie sie als typische Form der Energieübertragung gedacht werden soll, bereitet für die mathematische Behandlung im allgemeinen ganz erhebliche Schwierigkeiten, doch scheint das Modell eines harmonischen bzw. anharmonischen Oszillators in Näherungsrechnungen brauchbar zu sein. Wird nämlich die Bewegung des an die Oberfläche anprallenden Teilchens als die Schwingung eines harmonischen Oszillators aufgefaßt, so lautet die zu lösende Bewegungsgleichung folgendermaßen:

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \lambda \cdot \frac{dx}{dt} + K \cdot x = 0 \qquad [12]$$

Hierin bedeutet m die Masse des stoßenden Teilchens, x die Entfernung (zur Zeit t) des Teilchens von der Ruhelage an der festen Wand, λ die Dämpfungskonstante der Schwingung und K die Kraftkonstante (federnde Kraft oder Direktionskraft) des Oszillators. Soll aber die Bewegung in Form einer anharmonischen Schwingung dargestellt werden, so hat man mit einer Gleichung vom untenstehenden Typ zu tun:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + \lambda\frac{dx}{dt} + Kx - K_2x^2 = 0 \qquad [13]$$

wo K_2 die Anharmonitätskonstante bedeutet.

Der inhaltliche Unterschied beider Gleichungen [12 u. 13] verschwindet praktisch, wenn

$$\frac{\lambda^2}{4} > K;$$

in diesem Fall nimmt nämlich der Wert von x unter allen Umständen sehr schnell ab, und das Teilchen erreicht die Ruhelage innerhalb einer einzigen Schwingung. Ist aber die Dämpfung verhältnismäßig schwach, ist also

$$\frac{\lambda^2}{4} < K,$$

so mag es vorkommen, daß die Brauchbarkeit von Gl. [12] und [13] sich als wesentlich verschieden herausstellt.

Von vornherein ist Gl. [13] schon deshalb vorzuziehen, weil ja am Anfang der Stoßbewegung das anprallende Teilchen als ein sehr stark angeregter Oszillator anzusehen ist, und solche — sehr stark angeregten — Oszillatoren können nicht einmal näherungsweise als harmonisch behandelt werden. Dies bezieht sich in erhöhtem Maße auf die in dieser Arbeit behandelten Systeme, in denen das Vorhandensein des Lösungsmittels sicherlich eine starke Anharmonizität verursacht.

Nun hängt aber die Möglichkeit der konkreten Anwendung etwa von Gl. [13] auf solche Systeme in erster Linie davon ab, welche Aussagen über die Zahlenwerte der Konstanten (λ, K und K_2) gemacht werden können. In höchstem Grade kennzeichnend für die Stoßbewegung ist die Kraftkonstante K; diese kann in erster Näherung ausgedrückt werden entweder durch die Grundfrequenz (ν) des Oszillators:

$$K = 4\pi^2\nu^2 m \qquad [14]$$

oder aber durch die Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) zwischen stoßendem Teilchen und der Oberfläche, wie folgt:

$$K \approx 2 \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{x^2{}_\infty} \qquad [15]$$

wenn x_∞ diejenige Entfernung (des Teilchens von der Oberfläche) bedeutet, in welcher schon eine merkliche Wechselwirkungskraft auftritt ($x_\infty \approx$ etwa ein Ionenradius)*). Es ist einleuchtend, daß die Kraftkonstante wächst, wenn die Energie wächst, und demgemäß wächst auch die Grundfrequenz (ν).

Nun ändert sich die Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) an ein und derselben Oberfläche, wenn das Lösungsmittel geändert wird; dies folgt daraus, daß die Lösungswärme sich unter solchen Bedingungen ändert. Die Lösungswärme von Bleisulfat z.B.

*) Wie dies in den hier behandelten Selbstadsorptionssystemen wohl angenommen werden kann.

wächst, wenn das Lösungsmittel einmal reines Wasser ist, das zweite Mal aus einem Gemisch von Wasser und Äthylalkohol mit zunehmendem Prozentsatz an Alkohol besteht (17). Es ist kaum zweifelhaft, daß auch die Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) zwischen einem Pb^{++}-Ion und einer $PbSO_4^{--}$-Oberfläche in dieser Reihenfolge wächst, daß also angesetzt werden kann:

$$K \sim (2/x^2_\infty) \cdot (\text{Lösungswärme}) \qquad [15a]$$

Leider kann über die Größe des Proportionalitätsfaktors (in Gl. [15a]) deshalb keine nähere Aussage gemacht werden, weil die Schwingungen des stoßenden Teilchens unmittelbar an der festen Wand nicht mehr durchweg als in einem Kontinuum erfolgend angenommen werden können; vielmehr muß man sich vorstellen, daß die molekulare Struktur der Solvatationshaut der Oberfläche (also ein Diskontinuitätsfaktor) den Zahlenwert von K stark beeinflußt. Es scheint vernünftig anzunehmen, daß der Zahlenwert von K im Falle einer Selbstadsorption größer ist als ein mit Hilfe von Gl. [15] berechneter Wert, wenn in dieser Gleichung an Stelle von $\Delta\varepsilon$ die Lösungswärme substituiert wird*). Doch ist für die w. u. folgenden Rechnungen selbst diese Annahme nicht weiter nötig; nur von Gl. [15a] soll Gebrauch gemacht werden.

Ändert sich nun die Kraftkonstante (K) beim Ändern des Lösungsmittels in der soeben angedeuteten Reihenfolge, so ändert sich offenbar auch die Grundfrequenz des an der Oberfläche schwingenden Teilchens (infolge von Gl. [14]) in derselben Reihenfolge. Der Höchstwert der Oberflächenschwingung wäre diejenige Frequenz, die einem trockenen Pb^{++}-Ion an einer trockenen $PbSO_4^{--}$-Oberfläche zukäme: diese Grenzfrequenz wäre dann praktisch gleich der Grund Schwingungsfrequenz (ν_0) im Inneren des Gitters. Es kann wohl kaum bezweifelt werden, daß bei Vorhandensein eines Lösungsmittels im allgemeinen

$$\nu < \nu_0$$

gilt.

Ist aber die Frequenz des stoßenden Teilchens von der Grundfrequenz (wahrscheinlichsten Frequenz) des Gitters stark verschieden, so ist die Kopplung des stoßenden Oszillators mit den entsprechenden Oszillatoren der Gitter-Oberflächenwand sicher sehr schwach, und dementsprechend scheint die Annahme berechtigt, daß ein halbwegs noch hydratisiertes Ion einen nur geringen Bruchteil seiner Stoßenergie an das Gitter abgibt. Vielmehr muß man annehmen, daß die Bewegung des stoßenden Ions in diesem, halbwegs noch hydratisierten Zustand praktisch nur durch das Lösungsmittel selbst gedämpft wird. Erst von einer kritischen Entfernung (x_k) abwärts, wenn das stoßende Ion nunmehr als praktisch trokkenes (dehydratisiertes) Teilchen vorliegt, erreicht die Koppelung zwischen ihm und dem Gitter einen solchen Grad, daß dann die Schwingungsenergie unmittelbar dem Gitter — und zwar sehr schnell — übergeben wird.

Nun können seitens des Lösungsmittels verschiedene Hemmungen gegenüber dem stoßenden Ion auftreten, in erster Linie innere Reibung, weiterhin aber u. U. auch Relaxationseffekte und elektrophoretische Wirkungen infolge des Vorhandenseins anderer Ionen in der Grenzschicht. Ist die Feldstärke seitens des Gitters stark genug (wie in den hier behandelten Systemen sicher anzunehmen ist), dann lassen sich diese beiden letzteren Effekte in erster Näherung vernachlässigen, und so bleibt als die wesentlichste Art von Hemmung die innere Reibung übrig. Die Dämpfungskonstante λ sollte also — im Sinne des Stokesschen Gesetzes — gleich dem Produkt $6\pi\eta r$ sein (η = innere Reibung des Lösungsmittels, r = Radius des stoßenden Ions). Da aber die Schwingung in der Nähe der festen Wand nur zur Hälfte in dem Lösungsmittel (zur anderen Hälfte in dem „trockenen" Gebiet der Gitterkräfte) erfolgt, so scheint etwa die Hälfte dieses Produktes näher an die Wahrheit heranzukommen. Es ist sogar höchst wahrscheinlich, daß selbst das so verminderte Produkt $3\pi\eta r$ noch viel zu groß sein wird; denn das stoßende Ion ist ja in der unmit-

*) Die näherungsweise Vernachlässigung des elektrophoretischen und des Relaxationseffektes (siehe unten) rechnet nämlich damit, daß die Beweglichkeit des Ions in dem sehr starken Kraftfeld der Oberfläche sehr stark zunimmt (in Analogie zum Wienschen Effekt), d. h. seine Frequenz vergrößert sich, verglichen mit dem (elektrostatisch denkbaren) Zustand, in dem die auf das Teilchen wirkende Kraft in jedem Augenblick umgekehrt proportional ist der Dielektrizitätskonstanten (ϑ). Es ist also K größer als etwa die um $1/\vartheta$ verminderte Kraftkonstante der trockenen Oberfläche, also (in Selbstadsorptionssystemen!) etwa:

$$K > \frac{2}{x^2_\infty} \cdot \frac{1}{\vartheta} \cdot (\text{Gitterenergie}) \approx \frac{2}{x^2_\infty} \cdot (\text{Lösungswärme}).$$

Das war einer der wichtigsten Gründe, warum in den hier dargestellten Überlegungen die Beziehung angenommen wird:

$$\lambda^2/4 < K$$

(Siehe oben, S. 30.)

telbaren Nähe der festen Wand (es handelt sich hier um Selbstadsorptionssysteme!) nicht mehr allseitig von Lösungsmittelmolekeln umgeben, also ist die effektive Reibung (η_e) wahrscheinlich bedeutend geringer als die im Inneren des Lösungsmittels. Zum Zweck einer Überschlagsrechnung kann also als Höchstwert von λ etwa die folgende Beziehung angesetzt werden:

$$\lambda \approx 3\pi\,\eta_e\,r$$

Auf die beiden anderen Konstanten (K und K_2) werden wir w. u. noch zu sprechen kommen; hier sei zunächst die formale Lösung von Gl. [13] diskutiert, ausgehend von der untenstehenden Form:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{K}{m} \cdot x - \frac{K_2}{m} \cdot x^2 = 0 \quad [13a]$$

Es soll die Lösung von Gl. [13a] für den Anfang der Stoßbewegung (also für x zwischen dem Wert der maximalen Amplitude $x_\infty \approx A_1$ und dem kritischen Wert x_k) gesucht werden, unter der Annahme, daß hierbei der Wert von K und K_2 praktisch konstant bleibt. (Werden die Ausschläge durchweg kleiner als x_k, dann wird — wie es angenommen werden soll — der Wert von K bzw. K_2 plötzlich gleich dem für die Grundfrequenz im Inneren des Gitters gültigen Wert, und gleichzeitig wird auch λ in Gl. [13] einen für die miteinander stark gekoppelten Gitterbestandteile gültigen Wert annehmen.) Die Gültigkeit von Gl. [13a] soll also nur in dem Wertbereich ($x_k \ldots x_\infty$) der maximalen Ausschläge angenommen werden; der zweite, unterhalb x_k erfolgende Teil der Stoßbewegung wird als ein einziger Elementarprozeß angesehen, über dessen Verlauf z. Zt. nichts Näheres gesagt werden kann.

Eine exakte Lösung — in geschlossener analytischer Form — von Gl. [13a] läßt sich beim heutigen Stand der Theorie der Differentialgleichungen nicht auffinden; wohl ist aber nachzuweisen (18), daß periodische Lösungen existieren, unter Bedingungen, die u. a. auch für unsere Adsorptionssysteme kennzeichnend sind. Es erübrigt sich also, praktisch brauchbare, möglichst einfache Lösungen von Gl. [13a] zu konstruieren.

Am zweckmäßigsten erscheint das Verfahren der schrittweisen Approximation: es wird von der „reinen Form" der Gl. [12] ausgegangen, und dann erst wird das Anharmonizitätsglied ($K_2 \cdot x$) in Gl. [13a] Schritt für Schritt berücksichtigt. Auf dem Wege eines solchen Iterationsverfahrens findet sich als erste Näherung der folgende Ausdruck*):

$$x = A_1 \cdot \exp.\left(-\frac{1 \cdot 5\pi\,\eta_e\,r}{m}t\right) \cdot \cos \cdot \left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4K}{m} - \left(\frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m}\right)^2} \cdot t + \alpha\right]$$

$$+ A_2 \cdot \exp.\left(-\frac{3\pi\,\eta_e r}{m}t\right) \cdot \cos\left[\sqrt{\frac{4K}{m} - \left(\frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m}\right)^2} \cdot t + \beta\right] \quad [16]$$

Darin sind A_1 und A_2 gewisse, aus den Koeffizienten der Gl. [13a] abgeleitete Konstanten, deren physikalische Bedeutung offenbar als die maximale Amplitude je einer harmonischen Schwingung festgestellt werden muß; α und β sind Phasenwinkel der beiden sich superponierenden harmonischen Schwingungen. Der numerische Wert von α und β folgt aus dem Tatbestand, daß am Anfang der Stoßbewegung der Wert des Ausschlages x am größten ist und gleichzeitig auch der Unterschied zwischen der Amplitude der Grundschwingung (A_1) und dem resultierenden Ausschlag (x) am größten ist. Beides kann nur dann möglich sein, wenn $\alpha = 0$ und $\beta = \pi$. Die Gl. [16] wird also folgendermaßen an den wirklichen Vorgang des Stoßprozesses angepaßt:

$$x = A_1 \cdot \exp.\left(-\frac{1 \cdot 5\pi\,\eta_e\,r}{m}t\right) \cdot \cos \cdot \left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4K}{m} - \left(\frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m}\right)^2} \cdot t\right]$$

$$- A_2 \cdot \exp.\left(-\frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m}t\right) \cdot \cos\left[\sqrt{\frac{4K}{m} - \left(\frac{3\pi\,\eta_e\,r}{m}\right)^2} \cdot t\right]. \quad [17]$$

Nun soll auf die Diskussion der Frage eingegangen sein, in welcher Weise die Gl. [17] zur kinetischen Beschreibung des Stoßprozesses herangezogen werden kann.

Auf den ersten Augenblick mag es vielleicht verlockend sein, sich vorzustellen, die dämpfende Wirkung des flüssigen Mediums bestände einfach darin, daß ein Teil

*) Die endgültige Form von Gl. [16] wurde in dem hiesigen Institut für angewandte Mathematik angegeben. Dem Leiter des Institutes, Prof. B. Gyires, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt für die gefl. allgemeine mathematische Kontrolle der vorliegenden Arbeit.

der kinetischen Energie des stoßenden Teilchens infolge der inneren Reibung verloren geht und nur der übriggebliebene Teil der kinetischen Energie zur Austauschreaktion in der festen Gitterwand verwandt wird. (In grober Analogie gewissermaßen etwa zur Meteorbewegung in der Erdatmosphäre, wobei ein beträchtlicher Teil der kinetischen Energie in Wärme verwandelt wird, noch vor dem Stoße mit der festen Oberfläche der Erde.) Eine solche Vorstellung wäre zwar fähig, eine qualitative Erklärung dafür zu liefern, daß im allgemeinen nur ein Bruchteil der Stöße tatsächlich zur Austauschreaktion führt. Doch stößt man mit einer solchen trivialen Vorstellung sehr bald auf ernstliche Widersprüche mit der Erfahrung, wenn man die Tatsachen auch in ihren tieferen, quantitativen Zusammenhängen zu erfassen versucht.

Die soeben angedeutete Vorstellung ergäbe zunächst mal die Folgerung, daß alle Stöße wirksam sind, entweder in Austauschprozessen oder als Adsorption. Demgegenüber steht die Tatsache, daß z. B. in einem Gemisch von 47 % Alkohol und 53 % Wasser gelöste ThB-Ionen nur zu etwa 15 % (verglichen mit der maximalen Panethschen Verteilung) einen Austausch am $PbSO_4$-Pulver erleiden und gleichzeitig eine Adsorption stattfindet, entsprechend etwa 6 % des maximal möglichen Adsorptionswertes (verglichen mit dem Falle, daß alle Elementarzellen der Oberfläche Adsorptionszentren wären). Insgesamt sind also etwa 21% der Stöße an der Gesamtoberfläche wirksam, also bei weitem nicht 100 %. (Dies kommt übrigens auch darin zum Ausdruck, daß der Gesamtprozeß der Oberflächenvorgänge oft einen bedeutend langsameren zeitlichen Verlauf zeigt, als nach obiger Vorstellung zu erwarten wäre.)

Im Falle der Richtigkeit der oben skizzierten einfachen Vorstellung sollte man auch erwarten — wie dies leicht einzusehen ist —, daß der „aktive Bruchteil" der Oberfläche nur von der Lösungswärme abhängt; eine solche Folgerung steht aber in Widerspruch zu den unter Punkt 5 der Einleitung erwähnten experimentellen Befunden. Ein weiterer Widerspruch besteht darin, daß man auf Grund der obigen Vorstellung eine geringere Adsorptionsenergie erwarten sollte (geringer im Verhältnis zur Lösungswärme), im Gegensatz zur unter Punkt 1 der Einleitung gekennzeichneten Tatsache. Diese und andere, ähnliche Widersprüche (die erst im weiteren Laufe dieser Serie von Arbeiten diskutiert werden können) weisen darauf hin, daß der Effekt der Dämpfung des Stoßprozesses in einer komplizierteren, zusammengesetzten Energiefunktion zur Wirkung kommt. Es scheint also die Frage berechtigt, ob nicht die freie Energie der Grenzschicht irgendwelche besondere Form besitzt, die als mögliche Erklärungsgrundlage herangezogen werden kann.

Die Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) durch freie Energie zu ersetzen, heißt letzten Endes, das statische Modell der Grenzschicht durch ein dynamisches zu ersetzen, indem man alle Arten von wesentlichen Bewegungen der Teilchen berücksichtigt und den resultierenden stationären Zustand analysiert. Nun ist die Darstellung einer der wichtigsten Bewegungsformen in Gl. [17] enthalten. Diese Gleichung gibt an, wie ein beliebiges Teilchen in aperiodischen Bewegungen seine Energie allmählich verliert, d. h. in welcher Weise das Teilchen von höheren Energiestufen ausgehend zu immer niedrigeren Energiezuständen übergeht. Es ist offensichtlich, daß diese Abnahme der Energie gleichbedeutend ist mit der Abnahme der Schwingungsamplitude; die Geschwindigkeit (u) des Annäherns des Teilchens zu der endgültigen Ruhelage (zur festen Wand) findet man also, indem man ausdrückt, mit welcher Geschwindigkeit die Amplitude der Schwingung abnimmt. Nach Gl. [17] gibt es zwei solcher Geschwindigkeiten, entsprechend den beiden superponierenden Wellenzügen (wenn wir uns mit der ersten Näherung in den Rechnungen begnügen!), und zwar:

$$u_1 = \frac{1{,}5\,\pi\,\eta_e\,r}{m} \cdot x_1 \text{ und } u_2 = \frac{3\,\pi\,\eta_e\,r}{m} \cdot x_2 \quad [18]$$

(x_1 bzw. x_2 = Amplitude des ersten bzw. des zweiten Wellenzuges zur Zeit t). Multipliziert man diese Geschwindigkeitsgrößen (u_1 bzw. u_2) mit den entsprechenden Konzentrationen (c_1 bzw. c_2), so erhält man die Ionenmengen, die sich entlang der beiden Wellenzüge zur festen Wand nähern.

Nun finden sich die Zahlenwerte von c_1 bzw. c_2, indem man ausdrückt, daß die Ionen sich im Verhältnis der entsprechenden Kraftwirkungen entlang des einen bzw. des anderen Wellenzuges verrücken, d. h. also:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K\,x_1}{3\,K_2\,(x_1 + x_2)^2} \approx \frac{K}{3\,K_2\,x_1} \cdot \left(1 - 2\,\frac{x_2}{x_1}\right)$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich für den Zeitpunkt Null:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{t \to o} = \frac{K}{3 K_2 A_1} \cdot \left(1 + 2 \frac{A_2}{A_1}\right) \qquad [19]$$

[weil ja $(x_2)_{t \to o} = - A_2$].

Indem man sich nun vor Augen hält, daß $A_2 \ll A_1$ und

$$\frac{K}{3 K_2 A_1} \gg 1, \text{ außerdem } c_1 + c_2 = c,$$

erhält man die nachstehenden Näherungsformeln:

$$(c_1)_{t \to o} \approx \left(1 \quad 2 \cdot \frac{A_2}{A_1}\right) \cdot c \,; (c_2)_{t \to o} \approx \frac{3 K_2 A_1}{K} \cdot \left(1 - 2 \frac{A_2}{A_1}\right) \cdot c \qquad [20]$$

Diese Formeln sind für den Zeitpunkt Null gültig. Im späteren Verlauf der Stoßbewegung verschiebt sich das Verhältnis zugunsten c_1, weil ja x_2 schneller abnimmt als x_1; demzufolge wird an einer beliebigen Konzentrationsstelle (c) (in einer beliebigen Entfernung x von der Ruhelage des stoßenden Teilchens) der Wert von c_1 etwas größer, der Wert von c_2 aber etwas kleiner, als nach den Gleichungen [20] zu erwarten wäre. Es wird also kein großer Fehler begangen, wenn wir durchweg mit dem in Gl. [20] angegebenen Wert von c_1 rechnen und den Wert von c_2 vernachlässigen: mathematisch wird dadurch eine sehr wesentliche Vereinfachung erzielt. Es wird also als die Geschwindigkeit des Stromes der an die Oberfläche anprallenden Teilchen der nachstehende Ausdruck angenommen:

$$fc \approx \frac{1{,}5 \pi \eta_e r}{m} \cdot \exp. \left[- (1 \cdot 5 \pi \eta_e r / m)\, t\right] \cdot \left(1 - 2 \frac{A_2}{A_1}\right) \cdot c \qquad [21]$$

Eine andere, wichtige Art von Bewegung der in der Grenzschicht befindlichen Teilchen ist die allseitige Diffusion infolge von gewöhnlichen Brownschen Verrückungen. Die Resultante beider Bewegungen kann — nach bekannten Methoden — durch eine Gleichung von der Form:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial x} (f \cdot c) \qquad [22]$$

dargestellt werden.
Ist x_2 durchweg wesentlich kleiner als x_1 (wie es ja angenommen werden kann), so läßt sich in erster Näherung folgendes schreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx D \frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} - \frac{\partial c}{d x_1^2} (fc) \qquad [22a]$$

Die beiden Gleichungen [22] und [22a] scheinen von Bedeutung zu sein (wie dies aus neueren Versuchen in dem Institut des Verfassers hervorgeht) u. a. für die Kinetik der elektrolytischen Polarisation, und es wird beabsichtigt, diese Gleichungen in Zusammenhang mit den in der Einleitung erwähnten elektrochemisch-kinetischen Erscheinungen a. a. O. zu analysieren. Hier soll sich die mathematische Analyse auf den besonderen Fall des stationären Zustandes beschränken, also für

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0,$$

oder für

$$D \cdot \frac{dc}{dx} - fc = \text{const.} \qquad [23]$$

bzw.

$$D \cdot \frac{dc}{dx_1} - fc = \text{const.} \qquad [23a]$$

In der vorliegenden Arbeit soll nur die Näherungsformel [23a] behandelt werden.

Aus den Konstanten der Gl. [13a] läßt sich (ohne daß darauf näher eingegangen werden soll) der Zahlenwert von A_2/A_1 ohne weiteres herleiten:

$$A_2/A_1 \approx \frac{K_2 A_1}{3K};$$

es ist also

$$fc \quad 1{,}5 \pi \eta_e r \cdot \left(1 \quad \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2 A_1}{K}\right) \cdot c x_1 \qquad [24]$$

und entsprechend:

$$\frac{dc}{dx_1} \quad \frac{1{,}5 \pi \eta_e r}{Dm} \cdot \left(1 \quad \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2 A_1}{K}\right) \cdot c x_1 = \text{const.} \qquad [25]$$

Nun ist es einleuchtend, daß es infolge der hier geschilderten, entgegengesetzten Bewegungen an irgendwelcher Stelle x_{o1} zu einem Maximum der Konzentration kommen muß. An dieser Stelle des Maximums ist

$$\left(\frac{dc}{dx_1}\right)_{x_1 \quad x_{o1}} \quad 0$$

und deshalb

$$\text{const} \quad \frac{1{,}5 \pi \eta_e r}{Dm} \cdot \left(1 \quad \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2 A_1}{K}\right) \cdot c_o x_{o1},$$

wenn $c_o = c_{max}$ (an der Stelle x_{o1}). Die zu lösende Differentialgleichung lautet also folgendermaßen:

$$\frac{dc}{dx_1} - \frac{1{,}5 \pi \eta_e r}{Dm} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2 A_1}{K}\right) \cdot c x_1 - \frac{1{,}5 \pi \eta_e r}{Dm} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \frac{K_2 A_1}{K}\right) \cdot c_o x_{o1} = 0 \qquad [26]$$

Nach bekannten mathematischen Regeln liefert Gl. [26] den folgenden Ausdruck für die Konzentrationsänderungen in der Grenzschicht:

$$c = \exp.\left[\frac{1{,}5\pi\eta_e r}{2\,Dm}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}\right)x_1^2\right]\cdot\left[\text{const}-\frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}\right)\right]\cdot c_o x_{o1}\int_{x_{o1}}^{x_1}\exp.\left[-\frac{1{,}5\pi\,\eta_e r}{2\,Dm}\cdot\left(1-\frac{2\,K_2A_1}{3K}\right)\cdot x_1^2\right]dx_1 \qquad [27]$$

Es interessiert uns die Bedeutung dieser Gleichung in dem Wertbereich ($x_k \ldots x_{o1}$). Um diese Bedeutung klar erfassen zu können, führen wir die folgende Substitution ein:

$$x_1 = x_{o1} - \Delta x_1,$$

indem wir uns vor Augen halten, daß in diesem ganzen Intervall Δx_1 sicher sehr klein ist im Verhältnis zu x_{o1}. Entsprechend läßt sich näherungsweise schreiben:

$$x_1^2 \approx x_{o1}^2 - 2x_{o1}\Delta x_1;$$

mit dieser Vereinfachung ergibt sich aus Gl. [27] die untenstehende Beziehung:

$$c = c_o \exp.\left[-\frac{1{,}5\,\pi\eta_e r}{Dm}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}\right)\cdot x_{o1}\Delta x_1\right]\cdot\left\{1+\exp.\left[-\frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}\right)\cdot x_{o1}\Delta x_1\right]\right\} \qquad [28]$$

Nach Gl. [28] verschiebt sich das Maximum der Ionenkonzentration mit höheren Lagen der potentiellen Energie ($\Delta\varepsilon$) in einer den Anziehungskräften der Oberfläche entgegengesetzten Richtung. Diese Erscheinung läßt die Vorstellung zu, daß in der Grenzschicht irgendwelche, die Ausfällung des Ions hemmende Kraft auftritt, und es liegt auf der Hand, das Potential dieser Kraft als die Aktivierungsenergie der hier behandelten Reaktionsart (= Austauschreaktion) aufzufassen. Die Aktivierungsenergie erscheint also nach den obigen Überlegungen in der typischen Form einer freien Energie (und nicht in der Form von Enthalpie, wie in der Fachliteratur im allgemeinen gesagt wird); der Zahlenwert dieser freien Energie ergibt sich nun wie folgt:

Eine Überschlagsrechnung zeigt sofort, daß im Falle der hier behandelten Selbstadsorptionssysteme die negative e-Potenz an der rechten Seite von Gl. [28] neben der Einheit vernachlässigt werden kann; auf diese Weise ergibt sich die folgende, allerdings näherungsweise Beziehung für den Zahlenwert der Aktivierungsenergie der Austauschprozesse in solchen Systemen:

$$\delta g - kT\ln\frac{c_o}{c_k} \approx kT\cdot\frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm}\cdot\left(1-\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}\right)\cdot x_{o1}\cdot\Delta x_k \qquad [29]$$

Um diese Gleichung numerisch auswerten zu können, wäre es u. a. notwendig, irgendwelche nähere Kenntnisse über das Verhältnis

$$\frac{2}{3}\cdot\frac{K_2A_1}{K}$$

zu erwerben. Leider ist die Struktur der Grenzfläche z. Zt. noch allzu wenig bekannt, um den exakten Zahlenwert dieses Verhältnisses aus experimentellen Daten herleiten zu können. Was in dieser Hinsicht vorläufig erreichbar ist, dürfte etwa in folgender einfacher Überlegung bestehen, wie sich dieses Verhältnis verschiebt, wenn sich die Wechselwirkungsenergie ($\Delta\varepsilon$) von System zu System ändert. Es ergibt sich:

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{2}Kx^2_\infty - K_2x^3_\infty = \frac{1}{2}Kx^2_\infty\left(1-\frac{2K_2x_\infty}{K}\right)\approx\frac{1}{2}Kx^2_\infty\left(1-\frac{2K_2A_1}{K}\right)$$

$$\delta(\Delta\varepsilon) \sim -\frac{1}{2}Kx^2_\infty\cdot\delta\left(\frac{2K_2A_1}{K}\right)+\left(1-\frac{2K_2A_1}{K}\right)\cdot\delta\left(\frac{1}{2}Kx^2_\infty\right)$$

$$\frac{\delta(\Delta\varepsilon)}{\frac{1}{2}Kx^2_\infty}\approx\frac{\delta(\Delta\varepsilon)}{\Delta\varepsilon}=\delta(\ln\Delta\varepsilon)=-\delta\left(\frac{2K_2A_1}{K}\right)+\delta(\ln\Delta\varepsilon)-\frac{2K_2A_1}{K}\cdot\delta(\ln\Delta\varepsilon)$$

oder:

$$\delta\left(\ln\frac{2K_2A_1}{K}\right) \sim \delta(\ln\Delta\varepsilon);\ \frac{2K_2A_1}{K}-\text{const}\cdot\frac{1}{\Delta\varepsilon} \qquad [30]$$

Über den Wert von *const* läßt sich leider nichts angeben.

Unter Berücksichtigung von Gl. [30] erhält die Formel für die Aktivierungsenergie untenstehende Form:

$$\delta g \approx kT\cdot\frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm}\cdot x_{o1}\Delta x_k - \frac{1}{3}(\text{const})\cdot kT\cdot\frac{1{,}5\pi\eta_e r\cdot x_{o1}\delta x_k}{Dm}\cdot\frac{1}{\Delta\varepsilon}$$

An Stelle der Wechselwirkungsenergie kann (in Selbstadsorptionssystemen!) eine zur Lösungswärme proportionale Größe eingesetzt werden, und so gelangt man zur

folgenden, auch experimentell kontrollierbaren Gleichung:

$$\delta g \approx kT \cdot \frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm} \cdot x_{o1} \Delta x_e \cdot \frac{B}{Lösungswärme} \quad [31]$$

(mit B = Proportionalitätskonstante).

Zum Vergleich von Gl. [31] mit der Erfahrung sei auf Abb. 4 hingewiesen, die einen Teil der bisher ausgewerteten Versuche über Aktivierungswärme von Austauschreaktionen in $PbSO_4/Pb^{++}$-Systemen (mit Lösungen in Wasser und Wasser-Alkohol-Gemischen von verschiedener Zusammensetzung), sowie in Systemen von $PbCrO_4/Pb^{++}$ darstellt, in Abhängigkeit von der Lösungswärme. (Die in der Figur gezeichneten Aktivierungswärmen wurden teils kinetisch bestimmt, unter

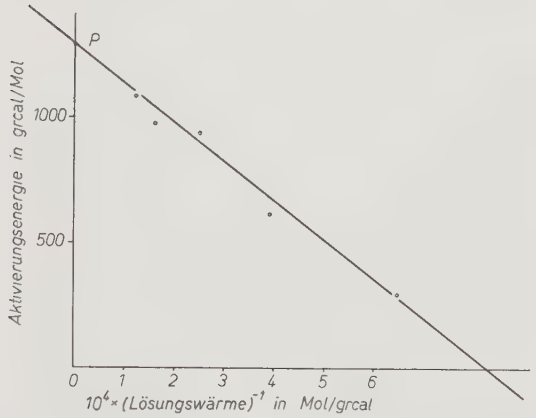


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Aktivierungswärme (bezüglich Austauschreaktionen) in Systemen von der Zusammensetzung $PbSO_4/Pb^{++}$-Lösung, sowie $PbCrO_4/Pb^{++}$-Lösung

Zugrundelegung von Gl. [11b], teils nach einer früher entwickelten statischen Methode (19).) Es ist ersichtlich, daß die von Gl. [31] geforderte Linearität (mit dem Reziproken der Lösungswärme) innerhalb der Versuchsfehler ziemlich gut erfüllt ist. Aus der Lage des Schnittpunktes (P) der geraden Linie mit der Ordinatenachse ergibt sich ein Anfangswert von etwa 1300 cal/Mol als ein mit dem Ausdruck

$$A = RT \cdot \frac{1{,}5\pi\eta_e r}{Dm} \cdot x_{o1} \cdot \Delta x_k$$

vergleichbarer Zahlenwert. Bei $T = 293°$ C berechnet sich dieser Ausdruck (A) zu etwa 1700 cal/Mol, unter Zugrundelegung folgender Zahlen:

$$\eta = 0{,}01 \text{ poise}; \qquad D = 0{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$
$$r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \qquad m = 3{,}45 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$
$$x_{o1} = 10^{-8} \text{ cm}; \qquad \Delta x_k = 0{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Einige dieser Zahlen sind zwar etwas willkürlich (z. B. x_{o1} und $\Delta x_k \approx$ etwa die halbe Breite der Potentialmulde, sowie auch der angenommene Wert von η_e, der einfach der gewöhnlichen inneren Reibung gleichgesetzt wurde, obwohl der so angenommene Wert sicher zu hoch ist), aber allzu unwahrscheinlich dürften diese Zahlenwerte nicht sein. Größenordnungsmäßig stimmt also die Aussage unserer Theorie auch in bezug auf den Absolutwert der Aktivierungsenergie mit der Erfahrung durchaus überein. Wenn also über die Leistungsfähigkeit der hier vorgebrachten Theorie der Aktivierungswärme von Austauschreaktionen — namentlich in quantitativer Hinsicht — zur Zeit noch kein endgültiges Urteil gegeben werden kann, so kann doch daraus schon jetzt die folgende Regel hergeleitet werden (in Übereinstimmung mit den unter Punkt 2 der Einleitung erwähnten experimentellen Befunden, sowie mit Gl. [31] und Gl. [15]:

„In Selbstadsorptionssystemen erfolgen die Austausch- und Adsorptionseffekte (verglichen an der Größe der entsprechenden Verteilungskoeffizienten) miteinander antibat unter Bedingungen, die nur evtl. Änderungen der Lösungswärmen betreffen."

Die Beschränkung dieser Regel auf die Änderungen der Lösungswärme ist notwendig, weil es auch solche Selbstadsorptionssysteme gibt, in welchen z. B. elektrische Doppelschichten (am „Äquivalentkörper"!) auftreten. Die elektrische Doppelschicht beeinflußt ebenfalls sowohl das Maß der Austauschreaktion, wie auch die gewöhnliche Adsorption, aber nicht in dem Sinne einer Antibasie. Hierauf soll in dem nächsten (und letzten) Abschnitt kurz, in einer späteren Arbeit aber auch in den Einzelheiten, eingegangen werden.

Diskussion

Die Kinetik heterogener Reaktionen ist in letzter Zeit u. a. auch vom Standpunkt des Kristallwachstums und der Phasenbildung von zahlreichen Forschern untersucht worden, doch meist unter Bezugnahme auf Kondensationsvorgänge aus Gasphasen; dagegen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit solchen Grenzflächen-Vorgängen, die zur Ausfällung aus flüssigen Mehrstoffsystemen führen, deren Einzelprozesse also weniger zu übersehen sind. Außerdem aber treten in solchen Systemen die Aus-

tauschprozesse ganz entscheidend in den Vordergrund, und schon aus diesem Grunde konnten unsere Systeme nicht recht mit Hilfe der in der bisherigen Fachliteratur vorzufindenden theoretischen (auf statische Gittermodelle gegründeten) Methoden in Angriff genommen werden. Trotzdem scheint es dem Verfasser, daß die hier vorgebrachten theoretischen Ansätze den wichtigsten grundsätzlichen, neuartigen Vorstellungen anderer Forscher nicht widersprechen. Namentlich lassen sich die obigen Ansätze z. B. mit M. Volmers Vorstellung (20) über die Oberflächenwanderung adsorbierter Teilchen durchaus vereinbaren, denn unsere Ausführungen sind ja unabhängig davon, ob die angenommenen aperiodischen Schwingungen des an die Oberfläche anprallenden Ions an ein- und derselben Stoßstelle erfolgen oder aber nacheinander an benachbarten, verschiedenen Stellen der festen Wand.

Auch die Idee, daß die Ausfällung aus übersättigten Lösungen als eine aus vielen elementaren Adsorptionsprozessen bestehende Erscheinung aufzufassen ist, findet sich wiederholt bei zahlreichen Forschern. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Vorstellung etwas weiterentwickelt und mehr nach der quantitativen Seite hin ausgearbeitet, mit Hilfe der (experimentell sehr wohl begründeten) Annahme stationärer Zustände in der Grenzschicht. In einem solchen stationären Zustand entspricht der Anlagerung (gewöhnlichen Adsorption) je eines Teilchens in der Potentialmulde (M) der Übergang je eines Teilchens aus dieser Potentialmulde in das Innere des Gitters (denn sonst würde ja der stationäre Zustand zerstört); dasselbe gilt für den entgegengesetzten Vorgang, d. h. für die elementare Auflösung, mit Bezugnahme auf den Übergang in das Innere der jeweiligen Lösung. Demzufolge ist der Verteilungszustand zwischen Lösung und Gitteroberfläche dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Zahlenwerte der freien Energie durch die Konzentrationswerte am Boden der Potentialmulde bestimmt sind. In der Erkenntnis dieser Zusammenhänge liegt die Erklärung der Tatsache (siehe Punkt 1 der Einleitung), daß je einem Elementarprozeß der Adsorption die ganze Lösungswärme entspricht.

Sehr kennzeichnend für die hier vorgebrachte Theorie ist auch die Auffassung, daß die Potentialmulde nicht etwa durch irgendwelche, statisch vorstellbare, sterische Gegebenheiten der Gitterwand einfür allemal vorbestimmt ist, sondern für jede Komponente des Systems erst während des Ausfällungsprozesses selbst zustande kommt, wenn die Rückdiffusion mehr und mehr in den Vordergrund tritt. Dadurch erklärt sich die experimentell gefundene (und auch in der Einleitung hervorgehobene) Tatsache, daß die hier behandelten Oberflächenprozesse im allgemeinen mit großer Geschwindigkeit beginnen (weil ja am Anfang je eines solchen Prozesses noch keine Potentialmulde vorhanden ist), um dann allmählich abgebremst zu werden, wenn sich die Potentialmulde als Konsequenz der entgegengesetzten Bewegungsarten ausbildet. (Vgl. z. B. die Abb. 3; auch die Abb. 2 enthält einen Hinweis auf etwaige größere Anfangsgeschwindigkeiten, entsprechend etwa dem Energieverlauf 0 b g.) Eine wesentliche Vorbedingung hierfür ist die Verlangsamung der Teilchenbewegungen zur Oberfläche, wie dies in aperiodischen Schwingungen immer der Fall ist (Vgl. die Gl. [18]). Dagegen läßt sich eine solche Verlangsamung nicht immer erwarten, wenn die Bewegung des Teilchens durch äußere elektrische Felder hervorgerufen wird; die Struktur der Potentialmulde bei Vorhandensein von elektrischen Doppelschichten bedarf also noch besonderer Untersuchungen.

Ungeklärt bleibt hier vorläufig auch noch der Mechanismus der Oberflächenprozesse in Fremdadsorptionssystemen. Es ist zu erwarten, daß die Potentialmulde in solchen Systemen sich in dem Maße verbreitert (verglichen mit den entsprechenden Selbstadsorptionssystemen der Gittersubstanz), wie sich das Adsorptiv in Artverwandtschaft von dem chemischen Charakter der Gittersubstanz entfernt. Die quantitativen, diesbezüglichen Gesetzmäßigkeiten sind aber — wegen Mangels an exaktem experimentellem Material — noch sehr wenig bekannt.

Zusammenfassung

Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit sind folgende:

Es ist gelungen, die Geschwindigkeiten verschiedener Oberflächen-Prozesse (Austauscheffekte, adsorptiver Anlagerung und elementarer Mischkristallbildung) von Selbstadsorptionssystemen in Abhängigkeit von den entsprechenden freien Energien zahlenmäßig zu erfassen und experimentell (mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode) weitgehend zu kontrollieren. In Weiterentwicklung der so gefundenen, neuartigen Gesetzmäßigkeiten konnte u. a. gezeigt werden, daß die Nernst-Brunnersche Theorie der Kinetik von Aus-

fällungsprozessen aus flüssigen Lösungen in der Nähe des Lösungsgleichgewichtes versagt und anstatt derselben ein neuartiger theoretischer Ansatz zur Geltung kommt.

Die Aktivierungswärme solcher Oberflächenprozesse wurde als eine besondere Art von freier Energie aufgefaßt und auch berechnet, unter Zugrundelegung aperiodischer Oszillatormodelle für die an die Oberfläche anprallenden Teilchen, sowie mit Hilfe der Annahme von stationären Zuständen als Resultat entgegengesetzter Diffusionsbewegungen in der Grenzschicht. Die Zahlenwerte so berechneter Aktivierungswärmen sind in gutem Einklang mit den bisherigen experimentellen Befunden.

Als Konsequenz der vorliegenden Untersuchungen wurde eine Regel aufgestellt über den Zusammenhang von Austausch- und Adsorptionseffekten in Selbstadsorptionssystemen; auch diese Regel stimmt mit den bisherigen Erfahrungen sehr gut überein.

Literatur

1) Imre, L., Z. phys. Chem. A. **153**, 261 (1931).
2) Imre, L., Z. phys. Chem. A. **164** 327 (1933).
3) Imre, L., Z. phys. Chem. A. **164**, 343 (1933); **164**, 364 (1933); Kolloid-Z. **87**, 12 (1939).
4) Vgl. z. B. die Anmerkung von A. P. Ratner, Journ. Chem. Phys. **1**, 789 (1933).
5) Imre, L., Kolloid-Z. **91**, 32 (1940).
6) Imre, L., Trans Farad. Soc. **33**, 571 (1937).
7) Imre, L., Acta Bolyaiana (Verhdl. d. Univ. „Bolyai" in Cluj-Koloszvár, Rumänien) **2**, 17 (1948).
8) Imre, L., Kolloid-Z. **99**, 147 (1942); **106**, 39 (1944).
9) Imre, L., Acta Bolyaiana **1**, 15, (1946).
10) Imre, L., Acta Bolyaiana, **2**, 17 (1948).
11) Nernst, W., Z. phys. Chem. **47**, 52 (1904); E. Brunner, ibid., S. 56.
12) Imre, L., Z. phys. Chem. A. **177**, 409 (1936).
13) Imre, L., Trans. Farad. Soc. **33**, 571 (1937).
14) Imre, L., Kolloid-Z. **106**, 39 (1944).
15) Näheres über die Experimentiertechnik findet sich in Dissertationen früherer Mitarbeiter des Verfassers, z. B. L. Elöpataki (Diss. Cluj-Kolozsvár in Rumänien, 1948).
16) Langmuir, J., J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).
17) Imre, L., Kolloid-Z., loc. zit. **1940.**
18) Vgl. z. B. T. v. Kármán, Bull. Amer. Math. Soc. **46**, 615 (1940); N. Lewisson und O. Smith, Duke Methem. I. **9**, 382 (1942).
19) Imre, L., Kolloid-Z. **99**, 147 (1942).
20) Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung (Dresden 1939), S. 48 u. ff.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für Bodenkunde Gießen (Direktor Prof. Dr. H. Kuron)

Zur Schlickbildung im Mündungsgebiet der Ems

Von J. H. Lüttmer

(Eingegangen am 24. November 1952)

Unter dem Titel „Zur Schlickbildung in Küstengewässern" erschien in dieser Zeitschrift ein Aufsatz von R. Köppen (1) über den Mechanismus der Schlickablagerung im Mündungsgebiet der Ems. Da die Ablagerungen des Brackwassers von größter Bedeutung für die Entwicklung der Marschböden sind, haben wir im Rahmen unserer Dissertation (2) die von R. Köppen aufgestellte Theorie einer kritischen Betrachtung unterzogen. Wir stützten uns dabei im wesentlichen auf die von der Moorversuchsstation Bremen analysierten Emswasserproben, die von D. Wildvang (3) entnommen wurden, Der besseren Übersicht und der größeren Genauigkeit halber wurden nur die bei Ebbe entnommenen Proben ausgewertet. Die Übereinstimmung mit neueren Messungen des Wasserbauamtes Emden ist nach mündlichen Mitteilungen von Herrn Baurat Ramacher gut; leider beschränken sich diese Messungen nur auf die suspendierten, nicht auf die gelösten Stoffe.

Der Gehalt des Emswassers an suspendierten Stoffen ist durch ein charakteristisches Maximum gekennzeichnet (s. Tab. 1). Dieser „Sinkstoffmaximumbereich" wandert je nach den Wasserverhältnissen auf der Strecke von der Emsmündung bis Seeort. Das Zustandekommen des Sinkstoffmaximums dürfte vor allem durch die Stauung des Meer- wie des Süßwassers bedingt sein. Das pulsierende Zusammentreffen von Salz- und Süßwasser begünstigt das Auftreten von Querströmungen, die senkrecht zur Stromrichtung im Flußbett wirken und den Schlick stark aufwühlen. Außerdem wird die Geschwindigkeit der Flutwelle beim Eindringen in das relativ schmale Bett der Ems erhöht, was wieder eine stärkere Wühlarbeit auch in der Längsrichtung und größere Tragkraft des Wassers zur Folge hat.

Das Ausmaß der Stauung geht am besten aus der Größe des mittleren Tidenhubes hervor (s. Tab. 2):

Tabelle 1

	Rhede	Mark	Bingum	Hatzum	Emden	Borkum
Suspendierte Stoffe in mg/l	4,8	75,7	880,0	537,1	388,8	102,0
davon organische Stoffe in mg/l	1,6	8,5	139,8	78,3	66,1	42,4
Organische Stoffe in % der suspend. Stoffe	33,3	11,2	16,4	12,7	14,6	41,2
$NaCl + KCl + CaCl_2 + MgCl_2$-Konzentration des Emswassers in %	0,023	0,030	0,082	0,512	2,861	3,284
SiO_2 in mg/l	6,4	8,4	16,8	14,4	13,9	9,0
R_2O_3 in mg/l	16,8	4,3	2,5	6,5	10,0	37,5
p_H-Wert	5,80	—	6,00	6,80	7,10	8,10

Tabelle 2

	MT HW	MT NW	mittl.Tidenh.
Pogum	+ 1,36 m	— 1,65 m	3,10 m
Terborg	+ 1,40 m	— 1,40 m	2,80 m
Leerort	+ 1,43 m	— 1,01 m	2,44 m
Weener	+ 1,44 m	— 0,65 m	2,11 m
Papenburg	+ 1,45 m	— 0,23 m	1,68 m

Der Tidenhub nimmt natürlich zum Meere hin wieder ab. Nach Messungen des Wasserbauamtes findet sich das Sinkstoffmaximum in der Zone des größten Tidenhubes. In der Wildvangschen Analyse tritt das Sinkstoffmaximum bei Bingum auf, da die Ems seinerzeit infolge starker NW-Stürme viel Seewasser führte. Die vom Wasser mitgeführten oder aufgewühlten Sinkstoffe müssen beim Kentern der Flut, also zur Zeit der geringsten Wasserbewegung, in Zonen starken Salzgehaltes wieder ausfallen und sind nur emsaufwärts beständig. Köppen (1) macht die Schutzkolloidwirkung humoser Substanzen für die Beständigkeit der Trübe im Maximumbereich verantwortlich. Zum Meere hin sollen diese Schutzkolloide durch $Mg(OH)_2$ abgebaut werden, da die Menge der pro Flächeneinheit abgelagerten Stoffe zur Mündung hin zunimmt. Die für die Bildung von $Mg(OH)_2$ erforderliche OH-Ionenkonzentration soll durch die NH_3-Produktion der Mikroflora, u. U. auch durch anaerobe Zersetzung von Sulfaten gebildet werden. Köppen gelangt zu dieser Annahme, weil nach ihm die Salzkonzentration im Brackwasser, die er mit ungefähr 1% angibt, bereits über dem Schwellenwert liegt. Die von Köppen vertretene Theorie einer Schutzkolloidwirkung zur Erklärung des Sinkstoffmaximums ist vom kolloidchemischen Standpunkt nicht erforderlich, vom chemischen Standpunkt unhaltbar. Die Salzkonzentration im Brackwasser beträgt nur in einem bestimmten Bereich 1%. Die Zone des Brackwassers erstreckt sich aber über mehr als 50 km, und im Sinkstoffmaximumbereich beträgt die totale Salzkonzentration ($NaCl + KCl + CaCl_2 + MgCl_2$) nur 0,082% (s. Tab. 1). Diese geringe Konzentration erklärt in vollem Maße die Beständigkeit der Trübe. Sie wird noch erhöht durch die im Vergleich zur Ca- und Mg-Konzentration hohe Na-Konzentration im Maximumbereich (s. Tab. 3). Das trifft zwar auch für Borkum zu, hier ist aber die Gesamtsalzkonzentration schon so groß, daß sie absolut koagulierend wirkt. Die Flockungskraft der Kationen ist nicht nur abhängig von der Salzkonzentration, sondern auch von der Konzentration der suspendierten Stoffe.

Tabelle 3

	mval Basen pro 100 mg suspendierter Stoffe
Rhede	87,5 mval (47,9 mval Ca + Mg, 35,4 mval Na)
Bingum	1,66 mval (0,57 mval Ca + Mg, 1,04 mavl Na)
Borkum	570,0 mval (122,1 mval Ca + Mg, 435,8 mval Na)

Die Annahme einer Schutzkolloidwirkung büßt weiter an Wahrscheinlichkeit ein dadurch, daß der Gehalt an organischer Substanz in der Zone der beständigsten Trübe prozentual am geringsten ist (s. Tab. 1). Noch unwahrscheinlicher ist der Abbau der organischen Substanz durch $Mg(OH)_2$. Anhaltspunkte dafür liegen auch in der Literatur keine vor. Daneben wird es im Brackwasser gar nicht zur Bildung von $Mg(OH)_2$ kommen, da es sich doch nur um Spuren von NH_3 handelt, die bei dem mikrobiellen Abbau der organischen Substanz frei werden. Die OH-Ionenkonzentration ist, wie die p_H-Zahlen anzeigen (Tab. 1), viel zu gering, um die Bildung von $Mg(OH)_2$ zu ermöglichen, ganz abgesehen davon, daß die Kohlensäure das gebildete NH_3 sofort neutralisiert.

Ungeklärt ist noch der hohe Anteil der suspendierten anorganischen Stoffe im Sinkstoffmaximumbereich. Vielleicht kann man die gegenseitige Ausfällung von Kieselsäure und Ferrihydraten als Erklärung dafür anführen. Die SiO_2-Werte durchlaufen im Maximumbereich die höchsten Werte, die R_2O_3-Werte die niedrigsten. Nach Mattsons Theorie der isoelektrischen Fällungen muß in Gegenwart zweiwertiger Kationen ein SiO_2-reicher Tontyp gefordert werden. Die Fällungsprodukte sind zunächst eisenreiche amorphe Gele siallitischen Charakters, die später in feinblättrige Kristalle übergehen. Das $SiO_2:R_2O_3$-Verhältnis der vom Verfasser untersuchten Tonfraktionen der Brackwassersedimente lag stets über 3,0, dasselbe Verhältnis im Emswasser erreichte mit 16,7 den höchsten Wert in der Sinkstoffmaximumzone. Eine Emswasseranalyse des Verfassers ergab, daß die R_2O_3-Komponente des Brackwassers ausschließlich aus Fe_2O_3 bestand. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, handelt es sich im Unterlauf der Ems also um ein ausgesprochen eisenreiches Wasser, was auf den podsoligen Verwitterungscharakter im Hinterland der Ems zurückzuführen ist. Die positiv geladenen Eisenkolloide sind wahrscheinlich an die negativen Tonteilchen angelagert und fallen mit diesen zusammen aus. Dabei ist die Möglichkeit einer isomorphen Verdrängung des Gitter-Aluminiums unter Glaukonit- bzw. Nontronitbildung nicht ausgeschlossen. Diese Umwandlung ist vielleicht eine Erklärung für die Verbreitung des Glaukonits im heutigen und vorzeitlichen Meeresablagerungen. So wird es verständlich, daß sich dieses Tonmineral vorzugsweise in der Schelfregion findet, in einem Wasser also, das infolge der Zufuhr von Flußwasser stets über einen höheren Eisengehalt verfügt. Zur völligen Klärung der Zusammenhänge bedarf es aber noch weiterer Meer- und Flußwasseranalysen.

Zusammenfassung

Die von Köppen vertretene Annahme einer Schutzkolloidwirkung bei der Schlickbildung in Küstengewässern wurde widerlegt und eine andere Möglichkeit der Schlickbildung angedeutet.

Literatur

1) Köppen, R., Kolloid-Z. 118, 173 (1950).
2) Lüttmer, J. H., Die Marschböden des Reiderlandes unter besonderer Berücksichtigung der Knickbildung. Dissertation (Gießen 1952).
3) Wildvang, D., Das Reiderland (Upleward 1920).

Aus dem chemischen Institut der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka (Japan)

Über die Berechnung des Assoziationsgrades flüssiger Verbindungen aus Viskositäten

Von Kiyosi Tyuzyo

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. März 1953)

Bekanntlich erhält man die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens (E_η in kcal/Mol) für eine normale nicht-assoziierte Flüssigkeit aus der Gleichung:

$$\eta = A \exp. (E_\eta / RT),$$

in der η der Viskositätskoeffizient der Flüssigkeit bei der absoluten Temperatur T ist (1). Nun habe ich bei Berechnung von solchen Aktivierungsenergien E_η aus der Temperaturabhängigkeit der Viskositätswerte flüssiger, assoziierender Verbindungen festgestellt, daß man sie in folgende zwei Gruppen klassifizieren kann.

Gruppe 1: Verbindungen, deren E_η-Werte fast temperaturunabhängig sind (z. B. gesättigte einwertige Alkohole, Fettsäure-Homologe, Fluorwasserstoff, Blausäure).

Gruppe 2: Verbindungen, deren E_η-Werte stark temperaturabhängig sind (z. B. Wasser, Ammoniak, Äthylenglycol, usw.)

Ich habe weiter gefunden, daß man den Assoziationsgrad der Flüssigkeiten der Gruppe 1 sehr einfach folgendermaßen ausrechnen kann: Betrachten wir zuerst n-Paraffine. Abb. 1 stellt die Abhängigkeit der Molvolumina (V) von (E_η) für n-Paraffinhomologe graphisch dar*).

*) Für V-Werte über 400 ist aus Mangel an Versuchsdaten der Kurvenverlauf etwas unsicher.

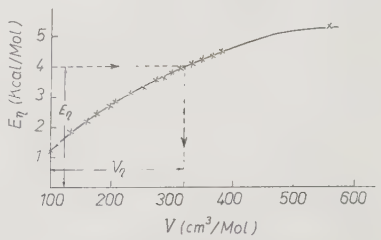


Abb. 1. Molvolumina als Funktion von E_η.

Aus dieser Kurve sollte man die Molvolumina beliebiger assoziierender Flüssigkeiten mit bekannter (E_η), die wir (V_η) benennen wollen, ermitteln können. Der Assoziationsgrad einer solchen Flüssigkeit (n) ist gegeben als:

$$n = V_\eta / V$$

wobei V das stöchiometrische (ideale) Molvolumen $\left[\frac{\text{Molekulargewicht } (M)}{\text{spezifisches Gewicht } (d)}\right]$ bedeutet.

Die so errechneten Assoziationsgrade (n) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden in der fünften Spalte die Assoziationsgrade (n') nach ver-

Tabelle 1

Assoziationsgrade der der Gruppe 1 angehörenden Flüssigkeiten

Substanz	Formel	Ideales Molvolumen (V)*)	Viskosimetrisches Molvolumen (V_η)	Viskosimetrischer Assoziationsgrad (n)	Assoziationsgrad nach and. Method. (n')
		Fettsäure-Homologe			
Ameisensäure	H · COOH	37,7	251	6,7	„polymerisiert"
Essigsäure	CH_3 · COOH	57,2	194	3,4	„polymerisiert"
Propionsäure	C_2H_5 · COOH	74,6	179	2,4	2
Buttersäure	C_3H_7 · COOH	91,9	206	2,2	2
Valeriansäure	C_4H_9 · COOH	108,7	245	2,2	2
Capronsäure	C_5H_{11} · COOH	125,0	268	2,1	2
Önanthylsäure	C_6H_{13} · COOH	141,9	298	2,1	2
Caprylsäure	C_7H_{15} · COOH	158,6	337	2,1	2
Pelargonsäure	C_8H_{17} · COOH	174,5	400	2,3	2
Caprinsäure	C_9H_{19} · COOH	196,2	433	2,2	2
Laurinsäure	$C_{11}H_{23}$ · COOH	229,8	516	2,2	2
Myristinsäure	$C_{13}H_{27}$ · COOH	270,4	(650)	(2,4)	2
		Gesättigte einwertige Alkohole			
Methylalkohol	CH_3 · OH	40,5	191	4,7	5,0
Äthylalkohol	C_2H_5 · OH	58,3	268	4,6	4,7
Propylalkohol	C_3H_7 · OH	75,0	367	4,9	4,7
Butylalkohol	C_4H_9 · OH	92,0	411	4,5	—
Amylalkohol	C_5H_{11} · OH	107,7	575	5,3	—
Hexylalkohol	C_6H_{13} · OH	125,2	(660)	(5,3)	—
Blausäure	HCN	38,5	119	3,1	3
Fluorwasserstoff	HF	20,4	112	6,0	6—10

*) Der Temperaturkoeffizient von V ist in unserem Falle vernachlässigbar.

Tabelle 2

Assoziationsgrade der zur Gruppe 2 gehörenden Flüssigkeiten

Temperatur (°C)	Ideales Molvolumen (V)	Viskosimetrisches Molvolumen (V_η)	Viskosimetrischer Assoziationsgrad (n)	Assoziationsgrad nach and. Method. (n')
		Wasser		
0		522	29,0	7,7 (0° C)
50	18	256	14,8	—
100		206	11,4	—
150		152	8,4	—
		Ammoniak		
—60		135	5,3	—
—50	25,6	107	4,2	—
—40		88	3,5	
		Äthylenglycol		
60		535	9,6	—
80	56	475	8,5	—
100		422	7,5	—
120		403	7,2	—

schiedenen anderen Methoden, wie Dampfdruck, spezifischem Volumen, Parachor, Ramanspektrum, usw., hinzugefügt (2—6). Die Übereinstimmung ist fast vollständig.

In Tabelle 2 sind die auf gleiche Weise berechneten n-Werte von Flüssigkeiten der Gruppe 2 aufgeführt. Man sieht, daß viskosimetrischen Assoziationsgrade mit Temperaturerhöhung stark abnehmen.

Im allgemeinen nimmt die Aktivierungsenergie E_η von assoziierenden Flüssigkeiten mit Temperaturerhöhung ab. Dieses Verhalten läßt sich damit erklären, daß in den E_η-Werten dieser Flüssigkeiten nicht nur die Hohlraumbildungsenergie, sondern dazu die Loslösungsenergie der Wasserstoffbindung enthalten ist (1). Damit wäre jedoch die Tatsache, daß E_η für assoziierende Flüssigkeiten der Gruppe 1 temperaturunabhängig ist, schwer zu vereinbaren. Trotzdem finden wir, daß der aus E_η abgeleitete Assoziationsgrad auch der Gruppe 1 sehr gut mit den Daten aus anderer Quelle (Tab. 1) übereinstimmt. So möchte ich folgern, daß die assoziierenden Flüssigkeiten von Gruppe 1 derart strömen, daß ihre Wasserstoffbindung nicht gelöst zu werden brauchen.

Ich habe die gleiche Betrachtung auch für nicht-assoziierende polare Flüssigkeiten, wie Alkylhalogenide, Estern usw. probiert. Ihre E_η-V-Kurven liegen über der n-Paraffin-Kurve. Dies erklärt sich durch die intermolekulare Wechselwirkung ihrer Dipole. Dagegen folgen die polaren, assoziierenden Flüssigkeiten der Gruppe 1 unserer Regel, unabhängig von ihren polaren Radikalen (—OH, —COOH, HF, usw.), wenn sie sich durch Wasserstoffbindung assozieren. Daraus könnte man schließen, daß die Polarität der assoziierenden Flüssigkeiten von Gruppe 1 durch Wasserstoffbindung in sich kompensiert zu werden scheint.

Die E_η-V-Kurven der Verbindungen mit Ringstrukturen oder verzweigten Strukturen liegen ebenfalls hoch über der n-Paraffin-Kurve. Hieraus möchte ich folgern, daß z. B. die Assoziation der Ameisensäure, Essigsäure, gesättigter einwertiger Alkohole und Fluorwasserstoff als eine sogenannte „lineare Kettenassoziation" zu formulieren ist, was auch neuere Versuche bestätigen (2—4).

Herrn Prof. Dr. N. Sata möchte der Verfasser für seine wertvollen Ratschläge seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur

1) Gladstone, S., K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes. S. 477 (1941).
2) Batuev, M. I., Chem. Abst. **1947**.
3) Eucken, A., Z. Elektrochem. **52**, 255 (1948).
4) Bauer, S. H., J. Y. Beach und J. H. Simons, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 19 (1939).
5) Pauling, L., Nature of the Chemical Bond. S. 275 (1939).
6) Gibling, T. W., J. Chem. Soc., **1952**, 665.

Patentberichte

Ionenaustauscher

Von Bruno Waeser-Elmshorn b. Hamburg

(Eingegangen am 24. Februar 1953)

Verschiedene Gründe veranlassen mich, meinem Bericht über die Flüssigkeitsfiltration (1) einen solchen über Ionenaustauscher folgen zu lassen. Im Laufe des 2. Weltkrieges ist mehr und mehr erkannt worden, daß die Ionenaustauscher über ihr ursprüngliches Anwendungsgebiet in der Wasserenthärtung bzw. Wasserentsalzung hinaus im wesentlich breiteren Umfang auch sonst mit Vorteil eingesetzt werden können. Wir finden sie heute nicht allein in der präparativen und analytischen wissenschaftlichen Chemie, sondern auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie — als Stichworte seien beispielsweise Penicillin, Aminosäuren, Vitamine, Plutonium, Uranbrenner, Metallsalze, Säuren, Brauerei, Zuckerfabrikation, Dextrose, Pektin, Milchzucker und Formalin genannt — finden sie steigend Anwendung. Es scheint sogar so, als ob darüber

hinaus die Durchforschung von biologisch bedeutsamen Austauschreaktionen in der lebenden Materie neue Ausblicke eröffnen könnte. Da es unmöglich ist, einen auch nur einigermaßen erschöpfenden Überblick zu geben, beschränken wir uns im wesentlichen auf einen Abriß der eigentlichen Patentliteratur, der wir jedoch eine Referierung einiger technisch bemerkenswerten Veröffentlichungen aus den letzten Jahren voranstellen mußten, weil die Patentauszüge in diesem Fall das grundsätzlich Wichtige oft nicht genügend klar zum Ausdruck bringen.

Technische Allgemein-Veröffentlichungen

Gefühlsmäßig neigen wir dazu, die Mitteilung von Kopp (2), daß man schon zu Zeiten von Aristoteles das Meerwasser zwecks Entfernung der salzigen Bestandteile durch Ton filtriert habe, als Vorläufer eines Adsorptionsvorganges oder besser eines Ionenaustausches anzusehen und auch die frühzeitige Anwendung von Tierkohle in letzterem Sinne für wichtig zu halten.

Unter den verschiedensten Fortschrittsberichten aus der letzten Zeit ragen diejenigen von R. Kunin (3) mit ihren vielen Referaten hervor. Die Zahl an sich bedeutsamer Einzelveröffentlichungen ist so groß, daß hier nur auf einige Beispiele hingewiesen werden kann. R. Klement (4) unterstreicht dabei die Benutzung von Harzaustauschern zur präparativen Darstellung freier Säuren oder ihrer Salze (besonders Rhodanwasserstoffsäure, unterphosphorige Säure, Monoamidophosphorsäure, Triphosphorsäure usw.). Von J.-P. Hilger (5) rührt eine recht umfassende Gesamtdarstellung über die Praxis des Ionenaustausches her, während R. Kunin und R. E. Barry (6) das Verhalten von carboxylischen Kationenaustauschharzen in einer Filtersäule zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht haben. Die Studie von W. Visser, G. S. van der Vlies, H.-J. Waterman usw. (7) fällt auf, weil sie Einzelheiten über die Zuckersaftextraktion bei niedriger Temperatur mit Hilfe von Ionenaustauschern enthält. Versuche von G. Kayas (8) beziehen sich auf die Trennung von Na und K in Lösung (25 ccm mit 45 mg NaCl und 65 mg KCl, p_H etwa 6) über dem organischen Austauscher Amberlit IR 100 unter Durchlauf von etwa 180 ccm Überchlorsäure (0,1 n und zwar 0,12 ccm/min). E. R. Tompkins, D. H. Harris und J. X. Khym (9) besprechen die gute Wirksamkeit von Ionenaustauschern bei der Trennung bzw. Reinigung von Spaltprodukten eines Uranbrenners. Nach J. A. Devlin, W. M. McNabb und F. Hazel (10) lassen sich Vanadinsäure-Solen besonders gut durch Ionenaustausch herstellen und nach S. M. Partridge mit R. G. Westall (11) leisten sie bei der Trennung von organischen Basen und Aminosäuren ausgezeichnete Dienste. Während die bibliographische Arbeit von A. Futterknecht (12) mit 272 Zitaten allgemeiner gehalten ist, hat J. S. Trevor (13) die besonderen Verhältnisse der Nahrungsmittel- und Feinchemikalien-Industrie im Auge. W. Wesly, durch seine mustergültigen Arbeiten über Speisewasseraufbereitung (14) seit Jahren bekannt, hat neuerdings auch über die Anwendung von Kunstharzionenaustauschern in der Textilindustrie berichtet (15). E. Kressmann (16) gibt an, daß Membranen und Feinfilter auf Grundlage von oder imprägniert mit Ionenaustauschharzen recht zweckmäßig sind. W. Juda (17) zeigt mit W. A. McRae wie solche Membranen aus Sulfonsäurekationenaustauschern aufgebaut werden können. Gestützt auf den Report PB 866/Technical Service, Dept. of Commerce, Washington 1945, von Dierichs hat S. Sussmann (18) aus den Ergebnissen der amerikanischen Forschung seit 1941 mitgeteilt, daß Phenol-Formaldehyd-Harze mit Sulfonsäuregruppen (z. B. Zeo Karb H) zur Katalyse gewisser Veresterungs-, Umesterungs- und Hydrolyse-Reaktionen (Acetal- und Esterreaktionen, Hydrolysen bzw. Alkoholysen, Dehydrierung von Alkoholen, Zucker-Inversion usw.) prädestiniert sind. Hinzuweisen ist auch auf den Aufsatz von H. Reichelt (19), der sich mit der Entsalzung von Wasser über einen Ammonium-Bicarbonat-Anionen-Austauscher beschäftigt.

Es war schon in „alten Zeiten" gelegentlich beobachtet worden, daß Filtertücher zu einer, wenn auch nur vorübergehenden, Veränderung in der Zusammensetzung des Filtrats führen können. Wenn C. L. Hoffpaur und J. D. Guthrie (20) für chemisch modifizierte (durch Phosphorylierung, Carboxymethylierung, Behandlung mit Bernsteinsäureanhydrid usw.) Baumwollgewebe Ionenaustausch-Kennzahlen ermittelt haben, dann liegt augenscheinlich darin auch die Erklärung für diese so lange rätselhafte Erscheinung. W. A. Selke und H. Bliss (21) verbreiten sich über die Anwendung von Ionenaustauschern (Amberlit IR 120 in festen Filtern) zur Gewinnung von Metallen (Cu) aus verdünnten Lösungen. E. Kvasnicka (22) arbeitet über den Einsatz der Ionenaustauscher in der organischen Chemie im allgemeinen. C. G. Lynam und H. Weil (23) berücksichtigen speziell den Austausch im beweglichen Filterbett. J. Sancho und O. Carpena (24) betrachten in erster Linie die Verhältnisse der Zukker- und Dextrose-Industrie. S. L. Gupta, M. Bose und S. K. Mukherjee (25) verbreiten sich über den Aufbau von Kunstharz-Ionenaustauschern aus Formaldehyd mit Resorcin oder m-Phenylendiamin.

H. Stach (26) stellt in seiner Untersuchung über die Bewertung von Ionenaustauschern unter besonderer Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeit u. a. die Vorzüge der vor etwa 15—20 Jahren entwickelten organischen Kationen-Anionen-Austauscher heraus und macht ferner auf die Kohle-Austauscher (aus humösen Kohlen durch Sulfonierung) aufmerksam, zu denen auch der von ihm (DRP 752396/1943) aus Pechkohlen mit aktivierten Carboxylgruppen entwickelte gehört. Bei seinen technischen Untersuchungen über Lignin (27) hat der Verfasser vorliegender Arbeit abweichend von bisherigen Vorschriften Produkte erhalten, die auch auf diesem Sondergebiet Aussichten eröffnen könnten. Sulfokohlefilter schlägt u. a. Ju. Ss. Rubinow (28) als Ersatz für Glaukonit für die Zuckerindustrie vor.

V. J. Calise (29) geht bei Besprechung der Kalk-Zeolith-Enthärtung (30) näher auf die kernsulfonierten Harze Gravex RL 40 bzw. RE 3, Dowex 50, Nalcite HCR und Amberlite IR 120 ein, während F. X. McGarvey mit J. Thompson (31) die Benutzung von Amberlite IRC 50 als Carbonsäure-Kationenaustauschharz würdigt und ersterer mit R. Kunin (32) Einzelheiten einer entsprechenden Einfilteranlage bringt. Der Beitrag von P. W. Schoonenbeck (33) erscheint bemerkenswert, weil er sich auf eine Kombination von Dusarit (Sulfonat aus Steinkohle und Schwefelsäure) als Kationen- mit Harzen als Anionenaustauscher bezieht. M. P. Robinson (34) beschreibt die Benutzung von Grünsand-Zeolithen zur Wasserenthärtung. Ionenaustauscher sind nach E. Nordell (35) und K. Becker (36) hervorragende Reinigungsmittel für Brauereiwässer. Sie dienen, wie J. A. Ayres, C. W. Christenson und viele andere Forscher angeben (37), neben sonstigen geeigneten Filtermitteln auch zur Reinigung radioaktiver Abwässer. M. S. Bhatnagar (38) beschreibt Phenol- sowie Amino-Formaldehyd-Harze. R. M. Wheaton mit W. C. Baumann (39) besprechen die stark basischen Anionenaustauscher Dowex und Nalcite der Dow Chemical Co. auf Grundlage von Polystyrol und Divinylbenzol. M. Battarel (40) referiert über die experimentelle Nachprüfung der Eigenschaften von Wasserstoff-Ionenaustauschern und W. Ulrich (41) all-

gemein über die praktische Bedeutung der Austauscher. Einzelheiten von Gegenstrom-Anlagen finden sich bei W. A. Selke mit H. Bliss (42) und bei K. S. Spiegler mit W. Juda bzw. M. Carron (43). V. G. Austerweil (44) gibt einen Überblick über 15jährige Erfahrungen. Auf weitere zusammenfassende Berichte aus der letzten Zeit mag in Fußnote 45 an Hand der Zentralblattreferate usw. sowie der Diskussionstagung der Bunsen-Gesellschaft 1952 verwiesen sein.

Patente

Auch ein kurzer Bericht hat der Tatsachen zu gedenken, daß die Austauschwirkungen von Zeolithen im Boden bereits vor über 100 Jahren aufgefunden worden sind und daß wir im DRP 163 747/1903 über die Weichmachung von Wasser durch Kolophonium-Schmelzen und Alkali eine Art sehr frühen Vorläufers von organischen Ionenaustauschern vor uns haben. Auch die Einflüsse, die Gerbsäure, Tannin usw. bei der Wasserreinigung ausüben, waren schon längere Zeit bekannt. Aber erst die Arbeiten von B. A. Adams, E. L. Holmes (46) bzw. anderen Forschern sowie die von R. Grießbach (47) leiteten mit den EP 450 308—9/1934 die moderne Entwicklung ein.

Die ersten anorganischen Basenaustauscher, die an das Vorbild der natürlichen, wasserhaltigen Aluminatsilikate bzw. Zeolithe anknüpfen, sind 1905 von Gans z. T. auf Grund alter Arbeiten (48) synthetisiert worden. Um 1920 kamen insbesondere in den USA natürliche glaukonitische Grünsande als Wasserenthärter (49) auf. Die unter den Bezeichnungen Permutit, Neopermutit, Filtrolit, Crystalit (50), Invertit, Dursil usw. bekannt gewordenen Massen gehören zu dieser Gruppe. Das DRP 174 097/1905 von Gans legt bei der Zeolithsynthese besonderen Wert auf die Vermeidung der Entstehung von freiem Kalk aus Alkalialuminatlösungen und Kieselsäurehydraten unter nachträglicher Einwirkung von Erdalkalichloridlösungen. Im DRP 186 630/1906 wird empfohlen, Tonerdesilikate oder -Aluminate mit Alkalien, Kieselsäure usw. so zu verschmelzen, daß kein freies Alkali vorliegt. Die Zusatzpatente 192 156/1906 und 200 931/1907 verwenden an Stelle von Quarz besonders anorganische Säuren oder Salze, wie Borax, und statt Alkalikarbonaten Gemische aus Sulfaten und Kohle. Im DRP 237 231/1911 wird angegeben, weniger Alkali oder Alkalisilikat zu verwenden als der Angabe im DRP 186 630 entspricht.

Das DRP 277 499/1913 der Permutit A. G. stellt allgemein die Herstellung von künstlichen Zeolithen in körnig-blättriger Form aus sauren Tonerdesilikaten nach Vorbehandlung mit Alkalisilikaten unter Schutz. Im DRP 279 630/1913 werden Einzelheiten des Schmelzverfahrens beschrieben, das von Soda, Pottasche, Kaolin und Feldspat ausgeht. Das DRP 295 623/1913 greift auf das oben zitierte DRP 174 097 von Gans zurück. Die durch Kochen von Wasserglaslösungen mit Kaliumaluminaten erhaltenen Niederschläge sind so schleimig, daß sie nicht als basenaustauschende Filtermasse verwendbar sind. Es wird daher jetzt empfohlen, den nicht völlig ausgewaschenen Niederschlag unterhalb 100° C zu trocknen und dann mit Wasser zu hydratisieren. Die Zusatzpatente 302 638/1913 und 371 796/1917 betreffen die Auswaschung unter Druckerhöhung und die Vorhydratisierung des Niederschlages mit Wasserdämpfen. Im DRP 300 209/1915 werden Chromit-Wolframit-Vanadinat-Borat-Silikate unter Schutz gestellt. Das DRP 376 545/1921 behandelt die Herstellung von Zeolithschmelzen in Trommelöfen, während sich das DRP 383 321/1923 auf einen Zusatz von Ammonsalzen zum kochend heißen Auslaugewasser für die Schmelze bezieht. Gemäß DRP 383 322/1923 soll die Hydratisierung der Aluminatsilikate mit heißem Wasser in Schleudersiebtrommeln vorgenommen werden. Das DRP 571 206/1927 beschreibt die Einwirkung von bestimmten Mengen Salzsäure oder dgl. auf Zeolithe. Bei der Umsetzung von Aluminiumsulfatlösungen mit Wasserglas müssen ganz bestimmte Molekularverhältnisse innegehalten werden, damit nach DRP 580 711/1929 wirksame Basenaustauscher erhalten werden. Das DRP 589 945/1929 hält es für zweckmäßig, zunächst als Gel zu fällen, dann mit Salzsäure zu behandeln, zu trocknen, zu hydratisieren und auszuwaschen. Im DRP 639 280/1927 wird vorgeschlagen, von Kieselsäure, Alkali und Metalloxyden auszugehen. Das DRP 641 216/1924 will Glaukonit durch Behandeln mit alkalischen Lösungen verbessern. Im DRP 653 585/1933 (zu 580 711) werden besondere Konzentrationen für Wasserglas und Alkali festgelegt. Das DRP 656 731/1932 stellt Rohstoffschmelzen mit direktem Zusatz von Brennstoffen unter Schutz. Im DRP 662 230/1933 wird angegeben, daß die Austauschfähigkeit von Glaukonit, Trass, Bimsstein, Ton, Thuringit usw. durch Erhitzung und Alkalibehandlung verbessert werden kann.

Im DRP 342 968/1914 (270 324/1912) werden Umsetzungen von Aluminaten mit Silikaten in Gegenwart von Neutralsalzen beschrieben. Für das DRP 363 704/1921 ist kennzeichnend, daß bei der Schmelze von Tonerdematerialien mit Soda und Pottasche ganz bestimmte Mengenverhältnisse nicht überschritten werden dürfen, für die sich im DRP 366 088/1922 angegeben findet, daß sie auf 1 Mol Natron 0,1 Kali, 0,2 Tonerde und 0,8 Kieselsäure betragen sollen. Nach DRP 427 003/1925 sollen Steinkohlenaschen mit Soda zusammengeschmolzen werden. Das DRP 462 147/1926 will an sich nicht basenaustauschende Stoffe, wie z. B. Thuringit, mit Wasserglaslösung unter Druck behandeln. Die vorherige Verglasung kann dabei gemäß DRP 463 719/1926 vorteilhaft sein. Bei Glaukonit genügt es zur Erreichung dieses Zweckes Salzlösungen, z. B. Eisenchlorid oder Aluminiumsulfat, oberhalb 70° C zu benutzen, wie in den DRP 463 841/1926, 465 882/1926, 501 305/1927 und den AP 1 522 112—3/1925 angegeben wird. Das DRP 567 520/1928 erzielt Zeolithe durch Kochen von Kieselsäure mit Rotschlamm der Tonerdefabrikation. Das DRP 570 029/1930 hält es für vorteilhaft, Glaukonit mit Phosphorsäure zu behandeln, während das DRP 588 740/1929 besonderen Wert auf eine dünnstrahlige Vermischung der Rohstoffe legt, um zunächst gallertartige Zeolithe zu erhalten. Im DRP 583 974/1926 wird es für günstig gehalten, Alkalisilikatlösungen mit den Lösungen amphoterer Hydroxyde zu vermischen. Das DRP 602 629/1930 will ungebrannte Tone und Zement erhitzen (unterhalb 500° C) und dann körnen. Im DRP 624 677/1932 wird empfohlen, die in bekannter Weise gewonnenen Gele nachträglich mit Wasserglaslösung in Drehtrommeln bei 130—250° C zu behandeln. Das DRP 767 097/1939 zeichnet sich durch gute Abgrenzungsangaben aus, die die Umsetzungsverhältnisse zwischen Alkalialuminiumsilikaten und schwachen Säuren besonders klar erkennen lassen.

Die DRP 354 315/1921 und 471 982/1922 beziehen sich auf die Wasserenthärtung durch kombinierte Wirkung von Basenaustauschern und Ätzkalk. Natürliche Aluminiumsilikate sollen sich gemäß DRP 382 815/1914 durch Umsetzung mit Natronlauge unter Druck in Ätzkali und Basenaustauscher umsetzen lassen. Die Regenerierung der anorganischen Basenaustauscher durch zweckmäßige Führung von Salzlösungen bildet den Inhalt der DRP 393 044/1920, 397 848/1920, 409 937/1924, 451 037/1921, 460 743/1924 und 492 145/1925. Von den DRP 403 263/1915 und 524 980/1924 wird ein Verfahren beansprucht, das darauf beruht, gebrannte Tonziegel zunächst mit angesäuertem Wasser und dann mit Laugen zu behandeln. Das DRP 405 172/1924 will kolloide

Kieselsäure auf porösen Matten anwenden. Die DRP 448048, 448108 und 473913, sämtlich von 1922, beziehen sich auf Einzelheiten der notwendigen Apparaturen. Das DRP 416543/1924 will Glaukonit durch Wasserglaseinwirkung verbessern. Die Behandlung von Tonen oder dgl. durch Vorerhitzung auf z. B. 500° C haben die DRP 423224/1916 und 426083/1919 zum Gegenstand. Auch für Glaukonit ist es gemäß DRP 437809/1920 vorteilhaft, ihn zuerst auf 200—800° C zu erhitzen. In den DRP 445377/1918 und 445378 vom gleichen Jahr wird eine kurze Vorbehandlung von Ton z. B. mit Salzsäure oder das Brennen der Tone bei 600° C im DRP 462836/1920 beansprucht. Glaukonit kann nach Angaben im DRP 466259/1926 durch verdünnte Kochsalzlösung regeneriert werden, die auch gemäß DRP 521839/1928 und 546115/1925 Anwendung finden soll. Im DRP 547115/1925 wird ein Verfahren beschrieben, die zeolithartigen Stoffe durch die aufwärtsströmende Flüssigkeit suspendiert zu erhalten.

Eine zweite Gruppe zum Basenaustausch befähigter Stoffe ist die des humösen oder aktiven Kohlenstoffs aus Rohkohlen und bestimmten Säuren oder dgl., die seitens der Permutit A. G. 1934/35 als Orzelithe oder S-Permutit in die Technik eingeführt wurden. Auch Dusarit gehört zu dieser Gruppe. Zwecks Entfernung von Kupfer aus Spinnabwässern, die technisch sehr bedeutsam ist (Chem. Ind. 5, Chemie-Markt Nr. 5, S. 2) geht das DRP 672489/1936 in der Weise vor, daß es körnige Aktivkohle mit Salpetersäure von mindestens 40% vorbehandelt. Im DRP 736502/1936 wird empfohlen, Lignin mit Sulfiten oder Bisulfiten und Formaldehyd umzusetzen und dann mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80 bis 100° C zu sulfonieren. Gemäß DRP 743746/1942 wird Braunkohle zunächst mit Alkalilauge und dann mit Salzsäure gewaschen. Das DRP 747196/1942 will Aktivkohle mit SO_3-Dampf unterhalb 250° C behandeln. Nach DRP 752369/1942 empfiehlt es sich, Braunkohle zunächst mit Säuren und organischen Lösungsmitteln auszulaugen und nun wäßrige Alkalilauge oder starke organische Basen zur Einwirkung zu bringen. Es werden Humate herausgelöst und als Rückstand hinterbleibt ein sehr aktives Humusgel. Das DRP 752735/1934 und das DRP 763/1934 stellen ein Verfahren unter Schutz, um Holz, Torf oder dgl. mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure zu behandeln. Das DRP 753435/1935 will in ähnlicher Weise von Melasse unter Versprühung mit konzentrierter Schwefelsäure ausgehen.

Die neuzeitliche Entwicklung setzte 1934 mit den EP 450308—9 von B. A. Adams und E. L. Holmes ein, die mit EP 474361/1936 und den FP 796796—7/1935 sachlich eine Einheit bilden. Die zuerst genannten EP beziehen sich im Oberbegriff auf die Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen. Sie betreffen insbesondere die Absorption von Eisenchlorid, Kupfersulfat, Wismutnitrat bzw. Bleinitrat oder von Ätznatron, Amiden, Pyridin usw. aus Lösungen bzw. von Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder dgl. aus Gasen. Die zur Anwendung kommenden Harze entstehen durch saure Kondensation mehrwertiger Phenole bzw. ihrer Gemische oder von aromatischen Aminen mit Formaldehyd. Die Regenerierung geschieht durch Salzsäure. Die I G hat die Grundpatente von Adams und Holmes erworben und die Erfindung im Werk Wolfen (Wofatit) weiter entwickelt. Chemisch kann man danach saure Harze aus Phenolen mit Formaldehyd (etwa die Type der Bakelite) und basische Harze aus Anilin mit Aldehyden (etwa die Type der Aminoplaste) unterscheiden. Durch Einführung von Sulfosäuregruppen (FP 816448, 823808/1937, s. a. EP 474361/1936) oder Mitverwendung aromatischer Polyamine (FP 820969, 830227/1937) ließen sich neue beachtliche Effekte erzielen, die die frühesten Anwendungsgebiete der Ionenaustauscher, die bisher allein den Zeolithen gehört hatten, wesentlich erweitern, weil diese neuen Massen in der Wärme (95° C und mehr) zu arbeiten erlauben und weil sie unempfindlich gegenüber Kohlensäure und schwankenden p_H-Werten sind. Wir nennen in dieser Beziehung die Reinigung carbonatreicher Wässer gemäß EP 389076/1931 (Glaukonit) und 450575/1935, die Entwicklung zweistufiger Austauschverfahren nach EP 478134/1936, die Kalksalpeterherstellung aus Meerwasser nach EP 407311—3/1931, EP 415660/1934, FP 738253, 738304/1932 und FP 769196/1934 sowie endlich allgemein die Salzherstellung über Basenaustauschern gemäß FP 805092/1936, 817256/1937, DRP 612095/1931 und Oe.P. 140837/1933. Als weitere wichtige Neuerungen wird der Aufbau von Harzen mittels quaternärer Basen nach AP 2102103/1935, die Trennung von basischen und sauren Farbstoffen gemäß FP 805092/1936, die Entfernung von Schwermetallspuren aus Getränken nach FP 802230/1935 und endlich die Heranziehung der Ionenaustauscher für biologische Zwecke nach FP 805092/1936 genannt.

Die Patentliteratur erstreckt sich gegenwärtig in erster Linie auf die Herstellung von Harzaustauschern, auf ihre zweckmäßige Weiterbehandlung, auf bestimmte Verwendungsgebiete und auf rein technische Apparatureinzelheiten, welch' letztere an dieser Stelle jedoch nicht berücksichtigt werden sollen. Die Wofatite werden jetzt von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unter der Bezeichnung Lewatit verkauft. Von anderen Präparaten seien Nekrolith (O. Reichling G. m. b. H., Krefeld), Asmit (Ind. Maatsch. Activit, Amsterdam) sowie die in USA verbreiteten Harze Gravex, Dowex, Nalcit oder Amberlit (Dow Chemical Co., Amer. Cyanamid Co., usw.) genannt. Aus der großen Zahl von Herstellungspatenten sollen einige hier herausgegriffen sein. Das AP 2531863/1948 kondensiert Phenol mit Formaldehydlösung in Natronlauge und läßt auf das erhaltene Produkt Nitromethan einwirken. Fin.P. 25360/1947, NP 78252/1947 und Schw.P. 275422/1947 kondensieren Phenol mit Aldehyd in Gegenwart von mehrwertigen Alkoholen. Das DBP 829223/1950 stellt Ionenaustauscher aus z. B. Divinylbenzol und Styrol unter Schutz. Nach Angabe im AP 2518420/1946 sind Harze in sphäroider Form aus Phenol, Formaldehyd und Sulfonsäuresalzen in organischen Flüssigkeiten besonders wirksam. Die Kan.P. 462540—1/1946 gehen von Diphenyloldimethylmethan und Alkylenpolyamin mit Formaldehyd aus. Das AP 2471188/1945 benutzt Aldehyde, Harnstoff und Aminoalkohole. Nach AP 2505561/1946 ist es vorteilhaft, Zellulose, Stärke oder dgl. mit Malein-, Bernstein- oder Phtalsäure teilweise zu verestern.

Das AP 2543659/1946 bezieht sich auf Einzelheiten der Verwendung von Guanidin-Formaldehyd-Harzen. Kationenaustauscher entstehen gemäß AP 2525247/1946 durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auf sauer verharztes Furfurol in einem hochhalogenierten Kohlenwasserstoff. Wechselnde Schichten von anionen- und kationenaktiven Stoffen benutzt man nach NP 76584/1947 zur Entfernung von gelöster Kieselsäure. Das AP 2525227/1946 erzielt besonders wirksame Massen aus Melamin und Formaldehyd in Triäthanolamin bei 80° C bzw. nachträglicher Behandlung mit Guanidinnitrat und schließlich Schwefelsäure. Zur Regenerierung von Ionenaustauschern bedient sich das AP 2515581/1947 zunächst einer Säure, um dann eine Behandlung mit Hexamethylentetramin oder Ammoniak und Formaldehyd anzuschließen. Das FP 953094/1947, gleichfalls von der Amer. Cyanamid Co. herrührend, hält bei der Entkieselung von Wasser Zusatz von Natriumfluorid für erwünscht. Besonders wirksame Anionenaustauscher sol-

len auch aus Alkylpolyamiden und Epichlorhydrin mit Alkali entstehen (AP 2469683/1945, 2469684/1946, 2469692—3/1945, 2515142/1947). Bei der Kondensation von 4,4'-Dioxydiphenylsulfon mit Formaldehyd und Natriumsulfit bei 125—150° C werden sehr wirksame Kationenaustauscher erzielt (AP 2497054/1946). Die gemäß der vorstehend angeführten AP 2469683 usw. erhaltenen Austauscher dienen nach Angabe im AP 2469694/1945 nicht nur zur Entfernung von allen Säuren und Anionen aus Lösungen, sondern auch zur Reinigung von Zuckersäften, Pektin, Formalin usw. Im AP 2467523/1945 wird schließlich empfohlen, Polyalkylenpolyamine mit Triazinen zu kondensieren.

Das AP 2541909/1946 baut Kationenaustauscher aus Phenolen, Furfural und Aldehyden durch saure Katalyse bei über 100° C und Unterdruck auf. Im AP 2503991/1948 werden Katalysatoren aus Alkaliwolframaten und einem Kationenharzaustauscher beansprucht. Das FP 958216/1947 erstreckt sich auf Harze aus Sulfanilsäure und Furfurol. Nach Kan. P. 463298/1944 ist es vorteilhaft, olefinische Polyenverbindungen mit Schwefelsäure zu erhitzen. Das FP 965530/1947 setzt Alkylenpolyamine mit Chlorparaffinen um. Das AP 2459137/1946 zeichnet sich dadurch aus, daß es p-tert. Butylphenol mit Ätzkali in einer Stickstoffatmosphäre bei 210° C und einem Druck von 145 lbs. auf den Quadratzoll reagieren läßt, um dann bei gesteigertem Druck Acetylen darauf zur Einwirkung zu bringen. Die FP 950990, 951629 und 954104, sämtlich von 1947, kondensieren Phenol mit Paraformaldehyd, während das FP 943675/1946 mit Salpetersäure behandelte Cumaron-Inden-Harze mit Zinn und Salzsäure reduzieren will. Das AP 2466675/1945 setzt sich besonders für Harze aus sulfonierten Aldehyden oder für Mischharze aus Styrol und Divinylbenzol ein. Auch nach AP 2469472/1944 ist es bei Kationenaustauschern aus Furfurol, Inden usw. vorteilhaft, nachträglich zu sulfonieren.

Von speziellen Verwendungsgebieten werden im neuesten Patentschrifttum außer den bereits in den vorigen Abschnitten angeführten insbesondere noch folgende genannt. Das AP 2571271/1948 benutzt Ionenaustauscher zum Sterilisieren und reinigt sie von Verunreinigungen durch Bakterien mittels Trichlormelaminlösungen. Bei der Reinigung von Industriewässern ist es nach Schwed.P. 130289/1950 besonders vorteilhaft, eine vorherige p_H-Regulierung durch Phosphatlösungen zu bewirken. Silberhaltige Basenaustauscher dienen gemäß AP 2512053/1944 mit besonderem Vorteil zum Entsalzen von Meerwasser. Durch eine kombinierte Verwendung läßt sich nach AP 2510855/1941 Wasser recht glatt von Kieselsäure befreien. Das Kan.P. 465161/1946 bezieht sich auf die Verarbeitung von Molke, der zuerst durch Kationenaustauscher die Proteine und dann durch Anionenaustauscher die Salze entzogen werden. Die Verdampfung liefert dann reinen Milchzucker. Das FP 952376/1947 erstreckt sich auf die Reinigung von Penicillinlösungen. Gemäß AP 2479559/1947 bedient man sich fester Säureaustauscher, wie Amberlit, Zeo-Karb, Duolit usw., um Acetaldehyd bei höchstens 50° C glatt in Paraldehyd überzuführen. Basenaustauscher können nach FP 956144/1944 auch eingesetzt werden, um Eiweiß aus sehr verdünnten Lösungen zu gewinnen, wie sie z. B. bei der Kartoffelmehlgewinnung anfallen. Das AP 2497810/1949 beschreibt die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus stabilisierten Alkaliperoxydlösungen und Magnesiumsalzen über Basenaustauschern. Alkoholische Flüssigkeiten lassen sich nach Schwed.P. 125443/1946 gut verarbeiten. Für Herstellung von Kieselsäuresolen sind Ammonium-Ionenaustauscher besonders geeignet. Die FP 943773 und 946315, beide von 1947, betreffen die Rückgewinnung von Edelmetallen aus Lösungen anionkomplexer Säuren durch Anionenaustauscher.

Hinsichtlich der Art der Anwendung ist das AP 2563006/1946 von Interesse, das die Austauscher suspendiert auf Sieben oder in Zentrifugen verwenden will. Anlagen zur Wasserbehandlung mit Ionenaustauschern werden durch eine Leitfähigkeits-Meßschaltung kontrolliert, wie im EP 654559/1948 ausgeführt ist. Im DBP 817140/1950 wird empfohlen, die feinverteilten Ionenaustauscher in Filterschichten einzulagern. Das AP 2524635/1947 beschreibt Dosiervorrichtungen für Ionenaustausch-Anlagen. Zur Wiederbelebung dient nach DRP 759180/1939 zunächst Alkali und dann kohlensäurehaltiges Wasser bzw. verdünnte Lösungen von Essigsäure und Acetaten. Die Steigerung des Wirkungsgrades von Wasser-Entsalzungsanlagen wird im DRP 757547/1939 beansprucht. Auch die Wiederbelebung oder Regenerierung wird weiter in einer Reihe neuester Patente behandelt (51). Wir nennen z. B. das AP 2561834/1949 über besondere Führung von Kochsalzlösungen bzw. das FP 974070/1949 über Benutzung einer 3proz. Lösung von Alkalisulfat. Das AP 2507992/1948 beschreibt die Regenerierung von Harzaustauschern durch einen wäßrigen Brei von Erdalkalihydroxyden. Das DBP 831235/1950 regeneriert unter Mitwirkung der Elektrolyse und das DRP 746339/1936 schlägt vor, zum Auswaschen denjenigen Filteranteil zu benutzen, der noch keine Ca-, wohl aber schon Na-Ionen enthält.

Anlagen

Es wird vielen Lesern erwünscht sein, zum Schluß wenigstens einige Hinweise auf die technische Praxis zu finden. Wir nennen daher, ohne mit Anführung oder Weglassung auch nur im entferntesten eine Kritik zu beabsichtigen und unter Hinweis auf den vorstehenden Text, für mit A-Kohle arbeitende Betriebe die Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik, Abtlg. Aktivkohle, Frankfurt/Main, für Lewatite (Bayer) die Firma Emil Fischer, Essen, für Cefabu die Chem. Fabr. Budenheim A. G., Budenheim b. Mainz, und für Filtrolit die Firma Karl Lösch, Kempenich. Ihnen schließen sich als allgemein bekannt an: Permutit A. G., Berlin und Düsseldorf, Berkefeld-Filter und Celler Filterwerke G. m. b. H., Celle, Bran u. Lübbe, Hamburg 39, die Firma Theodor Christ, Basel, sowie die Hydro-Chemie A. G., Zürich.

Technische Angaben bringen u. a. Mantell (52), Kegel (53), Kufferath (54), Ost-Rassow (55) und in gewissem Umfang auch Manegold (56), wenn er auf die Bedeutung des Ionenaustausches z. B. für den Waschprozeß hinweist. Auch die üblichen Handbücher von Gmelin, Ullmann, Winnacker-Weingaertner usw. müssen abschließend in dieser Beziehung erwähnt werden.

Literatur

1) Kolloid-Z. **121**, 165 (1951).

2) Geschichte der Chemie, II, S. 26 (Braunschweig 1844).

3) Analytic. Chem. **21**, 87—96 (1949); Ind. Engng. Chem. **43**, 102—8 (1951); Beitrag in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Technol., VIII, S. 1—17 (New York 1952); F. C. Nachod, Ion Exchange (New York 1949); R. Kunin und R. I. Myers, Ion Exchange Resins (New York 1950).

4) Z. anorgan. Chem. **260**, 267 (1949); s. a. Chem. Zentralbl. **1943** I 307, **1949** I 1147, **1950** I 2208.

5) Chim. et Ind. **61**, 559—63; **62**, 29—34 (1949).

6) Ind. Engng. Chem. **41**, 1269—72 (1949).

7) Chim. et Ind. **61**, 337—44 (1949); **63**, 369—78 (1950).

8) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 1012—3 (1949)
9) J. Amer. chem. Soc. **71**, 2504 (1949).
10) J. Franklin Inst. **248**, 251—3 (1949).
11) Biochemic. J. **44**, 418 (1949).
12) Ind. chimique **36**, 219—20 (1949).
13) Food 18, 212, 215 (1949); Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. **21**, 204—5 (1950).
14) Vgl. z. B. Angew. Chem. B **20**, 1—11 (1948). Chem. Fabr. **10**, 197 (1937); **12**, 137 (1939); **13**, 85 (1940).
15) Melliand Textilber. **31**, 127—30 (1950).
16) Nature, London, **165**, 568 (1950).
17) J. Amer. chem. Soc. **72**, 1044 (1950).
18) Ind. Engng. Chem. **38**, 1228—30 (1946); Angew. Chem. B **19**, 255 (1947).
19) Chem.-Ing.-Technik **22**, 290—2 (1950).
20) Textile Res. J. **20**, 617 (1950).
21) Chem. Engng. Progr. **46**, 509—16 (1950).
22) Österr. Chem.-Ztg. **51**, 150—2 (1950).
23) Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. **21**, 60—4 (1950).
24) Ion, Madrid, **10**, 329—38, 447—57 (1950).
25) J. physic. Colloid Chem. **54**, 1098—1109 (1950).
26) Angew. Chem. **63**, 263—7 (1951).
27) Chemiker-Ztg. **74**, 679—81 (1950); Gummi u. Asbest **4**, 197—9 (1951).
28) (russ.) Zucker-Ind. **24**, Nr. 5, 24—7 (1950).
29) Power Engng. **54**, Nr. 9, 54—9 (1950).
30) Vgl. a. L. F. Wirth jr., W. S. Butler usw., Power **95**, 110—3, 174, 176 (1951); Ind. Engng. Chem. **43**, 1062—5, 1076 (1951).
31) Ind Engng. Chem. **43**, 741 (1951).
32) Ind. Engng. Chem. **43**, 734—40 (1951).
33) Chem. pharmac. Techniek **5**, 153—4, 165—9 (1950).
34) Water Sewage Works **99**, 152—6 (1952).
35) Amer. Brewer **85**, Nr. 7, 40—50 (1952).
36) Brewers Digest **26**, 43—9 (1951).
37) Ind. Engng. Chem. **43**, 1509—15, 1526—31 (1951).
38) Ind. Engng. Chem. **43**, 2108 (1951).
39) Ind. Engng. Chem. **43**, 1088—93 (1951).
40) Rev. Ind. Minérale **32**, 76 (1951).
41) Österr. Apotheker-Ztg. **6**, 77—8 (1952).
42) Chem. Engng. Progr. **47**, 529—33 (1951).
43) J. Amer. Water Works Assoc. **44**, 80—8 (1952).
44) Chem. and Ind. **1951**, 888; Österr. Chem. Ztg. **52**, 149—56 (1951).
45) Chem. Zentralbl. **1951**, I, 912, 1051—2, 2344; **1951** II 1040; **1952**, 115, 427—8, 2902—3, 4041, 6268, 6421—2; **1953**, 270, 415, 1209, 1372; Ind. Engng. Chem. **45** (1953), 228, 330; Chem. Ztg. **77** (1953), 149, 151; Angew. Chem. **65** (1953), 110—113.
46) J. Soc. chem. Ind. **54**, 1 (1935); **57**, 61 (1938); Engin. **1938**, 82; Chem. Age **38**, 117 (1938).
47) Angew. Chem. **52**, 215—9 (1939); Beiheft 31 zu den Z. des VDChem.; R. Griessbach (Wolfen), Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie, (Leipzig 1949) (100 Seiten).
48) z. B. Lemberg, Z. Deutsche Geolog. Ges. **1876**, 574; Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl., 1886, 1. Abtlg., S. 820—1, 842.
49) Klein, R., Die Aufbereitung der Industrie- und Gebrauchswässer (Essen 1948), S. 51ff.
50) Bodenbender, H., Vom Wasser **4**, 154 (1930).
51) S. a. Reichelt, H., Chem.-Ing.-Technik **22**, 290 (1950); Fußnote 19.
52) Mantell, C. L. und J. H. Perry, Chemical Engineers Handbook, 3. Aufl. (New York 1950) S. 915 bis 6.
53) Kegel, K., Bergmännische Wasserwirtschaft (Halle a. S. 1950), S. 298—316.
54) Kufferath, A., Filtration und Filter, 2. Aufl. (Berlin 1952), S. 245, 256, 259, 261.
55) Lehrbuch der Chem. Technologie, 25. Aufl. (Leipzig 1953), S. 218—19, 229—41, 709.
56) „Schaum" (Heidelberg 1953), S. 409 (s. a. S. 26—27), sowie J. M. Lambert und H. L. Sanders, Ind. Engng. Chem. **42**, 1388, 1394 (1950).

Berichtigung

Die Lichtabsorption der Zellulose und ihrer Derivate

Von E. Treiber-Graz

(Kolloid-Z. **130**, 39; 1953)

In der genannten Arbeit ist der Klammerausdruck hinter dem Wort Luxanthol auf Seite 40, 26. Zeile von oben irrtümlich, daher zu streichen.

Bücherbesprechungen

Die Struktur des freien Moleküls. Von H. A. Stuart-Hannover XX, 586 Seiten, mit 189 Abb. und 129 Tabellen. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952, Springer-Verlag.) Preis geb. DM 69,—.

Das vorliegende Buch ist einerseits eine erweiterte, insbesondere aber hinsichtlich der Makromoleküle ergänzte Auflage des bewährten Buches „Die Molekülstruktur" des Verfassers. Andererseits stellt es den 1. Band eines insgesamt vierbändigen Werkes dar, das der Physik der Hochpolymeren gewidmet ist.

Die Erforschung der Struktur der Hochpolymeren hat ebenso wie die Erforschung des Moleküls zunächst die Beherrschung der chemischen Seite des Problems zur Voraussetzung. Die Bearbeitung dieses Sektors der Struktur der Materie ergab jedoch sehr bald die Notwendigkeit, physikalische Untersuchungsmethodik heranzuziehen; es entstand also die Notwendigkeit, Probleme der makromolekularen Materie nunmehr auch stärker vom Standpunkt der Physik aus zu betrachten. Es ist darum eine sehr dringende, andererseits aber auch nicht leicht zu lösende Aufgabe, die sich der Verfasser mit diesem vierbändigen Kompendium gestellt hat, dessen Erscheinen ein großes Verdienst für die Förderung der Physik der Hochpolymeren bedeuten wird, wobei der Umfang des zu behandelnden Stoffes es notwendig werden läßt in den späteren Bänden anerkannte Fachleute zur Mitarbeit heranzuziehen.

Der vorliegende 1. Band nun wurde vom Verfasser fast allein bearbeitet. Man darf ihn nicht etwa einfach als erweiterte und ergänzte Auflage der früheren Molekülstruktur ansehen. Auch das Gebiet der kleinen Moleküle hat seit 1934 so viel neue Erkenntnisse gebracht, daß eine vollkommene Umarbeitung notwendig wurde, wenngleich die Kapiteleinteilung etwa die frühere bleiben konnte. Im Hinblick auf die spätere Anwendung in den weiteren Bänden auf Makromoleküle sind nun aber vor allem auch die Grundlagen der hochpolymeren Strukturen einbezogen worden. Damit wird die Kontinuität klar herausgestellt, die nicht zuläßt, diskontinuierlich zwischen Niedermolekularen und hemi- sowie eukolloiden Molekülen zu unterscheiden.

Bei der Fülle der gegebenen Tatsachen, insbesondere auch der zahlreichen experimentellen Erfahrungen und Einzelwerte für gegebene Molekülstrukturen, darf man nicht erwarten, gleichzeitig die detaillierten Ableitungen der Theorien zu finden. So ist es also nicht möglich, sich beim Lesen des Buches z. B. über die bei einer gegebenen Formel gestellten Voraussetzungen in allen Details zu informieren. Das muß auch weiterhin Spezialwerken überlassen bleiben. Man vergleiche hierzu beispielsweise, welcher Umfang etwa für die Diskussion einer Frage wie der des inneren Feldes in Einzelheiten in Büchern wie z. B. dem von Fröhlich oder Böttcher notwendig ist. Dafür tritt durch die Erfassung sämtlicher Eigenschaften der Moleküle der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften zutage. Und diese Zusammenhänge — nicht die isolierte Diskussion eines Erscheinungsgebietes — scheinen dem Referenten für die endgültig gewonnenen Gesamterkenntnisse mindestens ebenso wichtig wie die Spezialbetrachtungen.

Das vorliegende Buch wird also für denjenigen, der sich mit Zusammenhängen von Eigenschaften und Bau der Moleküle beschäftigt, ein so bewährtes und unentbehrliches Hilfsmittel bleiben, wie es das vorangehende Buch auch war. Der Verlag sorgte wiederum für vorzügliche Ausstattung. F. H. Müller (Marburg/L.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. Langenbeck-Halle. 11./12. Aufl., XVI, 548 Seiten, mit 5 Abb. (Dresden 1952, Theodor Steinkopff.) Preis: geb. DM 15,—.

Die schnelle Folge von Neuauflagen dieses Lehrbuches darf als ein überzeugendes Zeichen des lebhaften Zuspruches gewertet werden, den es bei einem Leserkreise gefunden hat, dessen Bedürfnisse durch die Art der Darstellung und durch die Auswahl des Stoffes befriedigt werden. Dank der Zweiteilung in einen einführenden Teil und in eine Reihe von Einzeldarstellungen für fortgeschrittenere Leser — in die gemäß einem schon früher an dieser Stelle geäußerten Wunsche auch noch eine grundlegende Zusammenfassung der makromolekularen Chemie aufgenommen werden sollte —, ist dieser Leserkreis nicht nur auf Anfänger beschränkt. Neben den bei Neuauflagen fälligen Verbesserungen sind hervorzuheben Ergänzungen zu den Peptidsynthesen und die Einführung eines Absatzes, der über das Wesen der Chromatographie — auch unter Hinweis auf die Papierchromatographie — unterrichtet.

L. Hock (Marburg/L.)

Physikalisches Taschenbuch. Herausgegeben von Hermann Ebert-Braunschweig, unter Mitarbeit zahlreicher Fachwissenschaftler. VIII, 522 Seiten mit 147 Abb. und zahlreichen Tabellen. (Braunschweig 1951, Vieweg u. Sohn.)

Trotz seines Umfanges von über 500 Seiten bleibt dieses Buch ein Taschenbuch im wahren Sinne des Wortes. Dem Inhalt nach ist es anders als die sonst unter diesem Titel herausgegebenen, z. B. das kolloidchemische Taschenbuch von A. Kuhn, der „D'Ans und Lax", das physikalisch-chemische Taschenbuch von H. Staude, aufgezogen. Einerseits sind in ihm tabellarische Zusammenstellungen von Konstanten und Meßwerten nicht so vorherrschend, andererseits bringt der Text wiederum auch geschlossene kurze Einführungen in solchem Maße, daß er als erste Orientierung für jemanden dienen kann, der den Stoff noch nicht kennt. Es soll damit gesagt werden, daß hier ein bisher noch nicht geläufiger Aufbau für eine solches Taschenbuch gefunden wurde.

Ein abschließendes Urteil kann sich erst im Laufe längeren Gebrauchs ergeben. Das Durchblättern des Buches aber zeigt, daß man in ihm alles finden dürfte, was zur Erinnerung notwendig ist, wenn man ohne sonstige literarische Hilfe eine physikalische Überlegung durchführen muß. Mir scheint, daß gerade dies ein sehr maßgebender Gesichtspunkt für ein Taschenbuch sein sollte. In diesem Taschenbuch findet man die notwendigen Grundtatsachen und formelmäßigen Beziehungen auch komplizierterer Art, wie man sie zwar im Prinzipiellen, aber nicht im Detail im Gedächtnis hat, um ein Problem mindestens provisorisch zu behandeln. Man beachte hierzu das Kapitel „Mathematische Hilfsmittel". Auch im Laborbetrieb werden die gegebenen Tabellenwerte und Andeutungen als erste Unterlagen weitgehend helfen. Erfreulich ist ferner die klare und rasche Informationsmöglichkeit über Maßsysteme und Umrechnungen, die man sonst häufig mühsam zusammensuchen oder rasch selbst ableiten muß.

Mit anderen Worten: Das vorliegende Taschenbuch ist in vielen Hinsichten völlig anders aufgebaut, als man es gemeinhin gewohnt ist, und es wird gerade deshalb neben den schon eingeführten ein zusätzliches Werkzeug sein. Die einzelnen Abschnitte sind nach dem Dezimalsystem klassifiziert und von ersten Sachkennern zusammengestellt. Das Sachregister gestattet leichte Information. Druckausführungen und Klischees sind klar und die gegebenen Tabellen übersichtlich.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Von E. v. Angerer. Herausgegeben von Hermann Ebert-Braunschweig und Mitarbeiter. 8. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 350 Seiten, mit 118 Abb. und zahlreichen Tabellen. (Braunschweig 1952, Vieweg u. Sohn.) Preis: geb. DM 14,80.

In Fortführung des bekannten und bewährten Buches des im Februar 1951 aus dem Leben geschiedenen Ernst v. Angerer hat es H. Ebert mit einem Mitarbeiterstab übernommen, die schon seit 1936 geplante völlige Umarbeitung und Erweiterung durchzuführen (bis 1949 kam das Buch in 7. Auflage wegen der starken Nachfrage unverändert heraus).

Man darf sagen, daß dem Herausgeber und seinem Mitarbeiterstab die Fortführung von Angerers Werk in bewährter Form voll gelungen ist. Die neue Auflage wurde gegenüber früher stark erweitert und ergänzt, obwohl durch Verwendung von Taschenbuchformat und Dünnpapier das Buch zum Gebrauch im Labor handlich blieb. Durch das Heranziehen zahlreicher Mitarbeiter konnte der ursprüngliche und den hohen Wert des Angererschen Buches bedingende Grundsatz beibehalten werden, daß die einzelnen Kunstgriffe den Bearbeitern bekannt und von ihnen selbst erprobt sein sollten.

Es ist unmöglich, alle bemerkenswerten Einzelheiten aufzuzählen. Neu ist zum Beispiel der Abschnitt über Reindarstellung von Gasen. Der Bedeutung der modernen Kunststoffe für apparative Anwendung in der physikalischen Experimentiertechnik entsprechend, wurde auch hierüber ein ausführlicher Abschnitt eingefügt.

Für die dabei erzielte Vollständigkeit kann man als charakteristisch ansehen, daß unter diesen Kunststoffen bzw. in Kap. über Kitte z. B. auch der in Deutschland noch wenig bekannte Silikongummi „Silastic" (hüpfender Kitt) mit einigen Zeilen erwähnt und charakterisiert wird. Bei den altbewährten Klebmitteln findet man eine vollständige Aufzählung der von der Chemie in neuerer Zeit entwickelten, besondere Möglichkeiten in sich bergenden Leime. Auch die Hinzunahme der Regeltechnik, und zwar nicht nur Temperaturregelung, sondern auch der Druck- und Klimaregelung ist wichtig. Die Ausführungen sind an vielen Stellen ergänzt durch kleine Tabellen; die Dezimalklassifikation ist, zwecks weiteren Nachschlagens in entsprechend eingeteilten Literaturwerken wie dem ATM aufgeführt, bewährte Angaben wie Bezugsquellennachweis usw. sind übernommen.

Ich glaube, daß die „Technischen Kunstgriffe" in ihrer neuen Form ebenso unentbehrlich beim experimentieren sein werden wie bisher.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. Edlbacher, F. Leuthardt-Zürich, 10. Aufl. 700 Seiten mit 55 Abb. (Berlin 1952, Walter de Gruyter & Co.) Preis: Bd. 1 DM 22.60, Bd. 2 DM 11.40.

Edlbacher, der Verfasser des bei den Studenten nicht nur wegen seiner Kürze sondern auch seiner didaktisch geschickten Art beliebten „Kurzgefaßten Lehrbuchs der physiologischen Chemie" ist 1946 verstorben. Sein Buch ist nun von Leuthardt, dem bekannten Schweizer physiol. Chemiker, neu bearbeitet in 10. Auflage erschienen. Daß unter den Händen dieses Autors ein ganz anderes Buch entstanden ist, sei vorweg betont. Dieses neue Lehrbuch läßt sich mit dem früheren „kurzgefaßten Lehrbuch" von Edlbacher nicht mehr vergleichen. Es muß mit der fast zur gleichen Zeit erschienenen Neuauflage des „Lehnartz" verglichen werden, welcher seit Jahren im deutschen Sprachgebiet als das Standard-Lehrbuch der physiologischen Chemie gilt. Eine Entscheidung zu treffen, welchem der beiden jetzt vorliegenden Lehrbücher der Vorzug zugeben sein wird, ist nicht möglich. Dies dürfte eine Frage des persönlichen Geschmackes sein, zumal sich der Inhalt natürlich, soweit er den Grundstock gesicherten Wissens betrifft, weitgehend deckt. Der größere Umfang (bei geringerem Preis) des „Edlbacher-Leuthardt" gestattet dem Autor, eine breitere Auswahl aus dem heute kaum noch übersehbaren Tatsachenmaterial der physiologischen Chemie dem Leser zugänglich zu machen. Während der „Lehnartz" sich durch eine knappe, betont sachliche Sprache auszeichnet, ist es Leuthardt möglich, schwierigere Probleme etwas eingehender zu behandeln. Der 1. Teil (die Chemie der Naturstoffe und Körperbestandteile) ist bewußt kurz gefaßt, wogegen der Darstellung physiologisch- chemischer Lebensvorgänge (z. B. intermediärer Stoffwechsel) viel Platz eingeräumt wird. Das Buch kann allen, die an physiologisch-chemischen Dingen interessiert sind, wärmstens empfohlen werden, wenn es sich auch vornehmlich an Mediziner wendet. Es gibt einen ausgezeichneten Ein- und Überblick nach dem neuesten Stand der physiologischen Chemie und Biochemie.

Für eine Neuauflage, die nach allem nicht lange auf sich warten lassen dürfte, wäre zu wünschen, daß die Verbindung mit der Literatur etwas enger gestaltet wird.

M. Behrens (Gießen/Lahn)

Electrochimiques, Comptes Rendus de la IIIe Reunion, Bern 1951. Comité International de Thermodynamique et de Cinétique (Berichte des Internationalen Komitées für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik). XVI, 495 Seiten mit mehreren Abb. (Milano 1952, Carlo Manfredi — Editore).

Das internationale Komitee für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik bringt mit dem vorliegenden Bande eine Zusammenstellung der Vorträge und Diskussionen seiner dritten, in Bern abgehaltenen Arbeitstagung.

Der erste Teil „Elektrochemisches Verhalten der Metalle und Nichtmetalle", bringt zunächst einen zusammenfassenden Bericht über Potential-p_H-Diagramme und einen weiteren über Methoden der Überspannungsmessung. Dann folgen eine große Anzahl Vorträge über Korrosionserscheinungen, und schließlich wird noch in einigen Vorträgen über Anwendungen berichtet. Der zweite Teil befaßt sich mit dem Problem der elektrischen Doppelschicht, wobei auch die Dialyse und andere Fragen, die für den Kolloidchemiker von Wichtigkeit sind, in Theorie und Anwendung berührt werden. Im dritten Teil werden Fragen der Nomenklatur und der Definitionen in der Elektrochemie behandelt.

Dem Leser stellt sich aus der Perspektive des vorliegenden Berichtes die Elektrochemie in wenig einheitlicher, teils sogar erstaunlich heterogener, dafür aber auch höchst interessanter Schau dar. Das betrifft nicht nur die Richtungen, in denen die Untersuchungen der einzelnen Autoren verlaufen, oder die Arbeitsmethoden, sondern auch das Grundsätzliche in der Einstellung zu den Problemen und vor allem auch in der Art ihrer Behandlung und Darstellung. Vielleicht erhält der Leser damit aber gerade den richtigen Eindruck von der augenblicklichen Situation dieses Zweiges der physikalischen Chemie, und wer sich weder durch den Zwang zu oftmaligem Umdenken noch durch die Zahl der Druckfehler beirren läßt, der wird durch eine Unmenge von Anregungen und Hinweisen auf Probleme für seine Mühe belohnt werden. Im allgemeinen darf man wohl sagen, daß der Leser hier von den berufensten Fachleuten über den augenblicklichen Stand in der Elektrochemie unterrichtet wird.

H.-J. Engell (Erlangen)

Paper chromatography. A laboratory manual. (Papierchromatographie, ein Laboratoriums-Handbuch.) Von R. J. Block, R. Le Strange und G. Zweig. X, 195 Seiten und mehrere Abb. (New York N. Y. 1952, Academic Press Inc., Publishers.) Preis: geb. Dollar 4.50.

Das Buch hat die Aufgabe, aus der beinahe nicht mehr zu übersehenden Literatur über die Papierchromatographie die wesentlichsten Methoden mit ihren Anwendungen und technischen Besonderheiten zusammengefaßt darzubieten. Dies ist vortrefflich gelungen. In den ersten Kapiteln wird das Theoretische über die Teilungschromatographie sowie die einzelnen Methoden abgehandelt. Auch der quantitativen Papierchromatographie ist ein spezieller Abschnitt gewidmet. Den Hauptteil des Buches nimmt die Besprechung der Trennung folgender Stoffklassen ein: Aminosäuren, Amine und Peptide; Kohlenhydrate; Steroide und aliphatische Säuren; Purine, Pyrimidine; Phenole, anorganische Säuren und Porphyrine; Antibiotika und Vitamine; Anionen und Kationen; Harnbestandteile, Pterine sowie verschiedene interessierende organische Substanzen. Dem Referenten erscheint es angenehm, daß bei den einzelnen Entwicklungssystemen nicht nur ihre Zusammensetzung sondern auch, wo es nötig erscheint, Angaben über die Reindarstellung der einzelnen Lösungsmittel gemacht werden; das gleiche gilt auch für die Vorbehandlung des zur Trennung gelangenden Substanzgemisches. Eine große Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen von R_F-Werten der einzelnen Stoff-

gruppen erhöhen den Wert der Darstellung. Das Buch, das ganz auf die Laborpraxis abgestimmt ist, kann bestens empfohlen werden.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

Die Entwicklung der künstlichen organischen Farbstoffe. Von A. Schaeffer-Hofheim. 54 Seiten (Hofheim im Taunus 1952, Selbstverlag Dr. A. Schaeffer) Preis: brosch. DM 5.80.

Dieses Heftchen enthält die konzentrierte Fülle geistreicher organisch-chemischer Arbeit, mit ihren weltbekannten Entdeckungen und Erfindungen auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe und ihrer Anwendung. Angefangen von der 1771 von Woulfe entdeckten Pikrinsäure bis zu den von Linstead u. Lowe erstmalig dargestellten Phthalocyaninen, die zu dem 1948 von Haddock u. Wood der Imperial Chemical Industries aufgefundenen Alcianblau führten, finden wir in historischer Reihenfolge alle bedeutenden Neuheiten im Laufe des Fortschritts der in Fluß geratenen und immer weiter ausgreifenden Entwicklung. Konstitutionsformeln, jeweils charakteristisch für einzelne Gruppen, ebenso die Namen der bedeutendsten Köpfe, sowie das entsprechende Schrifttum sind vermerkt. Das erste deutsche Patent (Methylenblau, 1877) bedeutet ebenfalls einen Abschnitt. Es folgen die Textilhilfsmittel vom Türkischrotöl bis zu den optischen Bleichmitteln. Überdies wird noch dargelegt, warum sich die Farbstoff-Industrie nicht in England, sondern in Deutschland und in der Schweiz weiter entwickeln konnte. Chronologische Daten über wichtige Entdeckungen, Erkenntnisse und wirtschaftliche Ereignisse beschließen das Heftchen, dem weite Verbreitung zu wünschen ist zum Vorteil nicht nur der Studierenden und ihrer Lehrer, sondern auch der Praktiker.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Reversible Zähigkeitsänderungen von Schmierflüssigkeiten bei mechanischer Beanspruchung. Von F. W. Häussler-Dresden. VIII, 102 Seiten mit 56 Abb. (Berlin 1951 Akademie Verl.) Preis: DM 12,80.

Kritische Übersicht über bisher vorliegende empirische Befunde der Zähigkeitsänderung im Bereich newtonschen Fließens, wie auch des Auftretens von Strukturviskosität und Thixotropie. Im Mittelpunkt Untersuchungen mit den im Institut von Prof. Heidebroek, Dresden entwickelten Geräten, insbesondere mit dem Gerät, das für Messung der zwischen genäherten und entfernten Platten durch ein Öl übertragenen Kräfte aus dem Abreißprüfgerät (Pietsch) hervorging. Fehlerquellen und Maßgrenzen werden behandelt, Ergebnisse der Kolloidforschung zur Theorie der Erscheinungen herangezogen und Folgerungen für technische Probleme erörtert.

J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen. Bearbeitet und herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. Abteilung „G" — Seifen und Seifenerzeugnisse. (Stuttgart 1950, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.)

Die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft gibt unter der Bezeichnung „DGF-Einheitsmethoden" wichtige Analysenvorschriften für die ihrem Arbeitsgebiet naheliegenden Stoffe heraus. Die Einheitsmethoden sind, was wohl kaum der Erwähnung bedarf, von den maßgebendsten Analytikern der betreffenden Gebiete bearbeitet worden und bringen kurzgehaltene prägnante Standardvorschriften, in denen sich die lange Erfahrung der Bearbeiter widerspiegelt. Der vorliegende Teil „G" behandelt die Seife und seifenähnliche Stoffe. Er enthält nach kurzen Bemerkungen über die Begriffsbestimmungen, die Vorbereitung der Proben und den Gang der Untersuchung zahlreiche Einzelangaben über die Bestimmung der Fettsäuren, der Fremdstoffe, der Harzsäuren, des Glyzerins und der für die Seifenanalyse wesentlichen anorganischen Bestandteile. Daneben fehlen nicht Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Zusatzstoffe, von denen Stärke, Zucker, Wollfett und die modernen Seifenzusatzstoffe, wie die wasserlöslichen Zelluloseäther, zu erwähnen sind.

Die Einheitsmethoden sind in Form von Ringbüchern erschienen, aus denen zum Zwecke der leichteren Handhabung im Laboratorium jedes einzelne Blatt herauszunehmen ist. Jedem, der sich mit der Analyse von Seifen und seifenähnlichen Stoffen zu beschäftigen hat, ist die Berücksichtigung der Einheitsmethoden dringend zu empfehlen und es ist anzunehmen, daß die Einheitsmethoden für die Erzielung qualitativ höchstwertiger Produkte in Zukunft eine wichtige Rolle spielen werden.

R. Köhler (Düsseldorf)

Die Pflanzenzelle. Vorlesungen über normale und pathologische Zytomorphologie und Zytogenese. Von E. Küster-Gießen. 2. Aufl., XI, 866 Seiten mit 442 Abb. (Jena 1951, Gust. Fischer.) Preis: geb. DM 54,—.

Mit dem begrüßenswerten Erscheinen der neuen Auflage wird der Zellforschung wieder ein Führer zurückgegeben, der erfreulicherweise an kolloiden Erscheinungen der Pflanzenzelle, ihres Protoplasmas und seiner Komponenten nicht vorübergeht, wenn auch der Stoff nicht nach speziell kolloidchemischen Gesichtspunkten geordnet und gegliedert wird. Aber es ist wohl kein Arbeitsgebiet der Kolloidik, das für die Zelle Bedeutung bekäme, nicht berücksichtigt worden, wie ausführlichere Erörterungen über Brownsche Bewegung, Diffusion, Doppelbrechung, Emulsion, Entmischung, Fadenziehen, Gerinnung, Liesegangsche Zonen, Oberflächenspannung, Permeabilität, Quellung, Synärese, Thixotropie, Viskosität u. v. a. zeigen. Wie bei der ersten Auflage, der Darstellung und Gliederung des Stoffes ähnlich geblieben sind, auch wenn eine Fülle besonders neuerer Ergebnisse harmonisch eingebaut wurde, bewundert man wieder die umfassende und klar abgefaßte Formung, die des Verf. didaktisches Geschick in hellem Lichte zeigt; wie bei der ersten Bearbeitung ist der Benutzer erfreut über die fleißige Sammlung und doch auch glückliche Sichtung des gewaltigen Tatsachenmaterials. Wertvoll und für fernere Forschungen anregend aber wird das Buch auch durch Aufzeigen der Lücken und Unsicherheiten in unserer Beurteilung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

A German-English Dictionary for Chemists. (Deutsch-engliches Wörterbuch für Chemiker). Von Austin M. Patterson-Kenia, Ohio. XV, 541 Seiten. (New York 1950, John Wiley & Sons). Preis: geb. Dollar 5.—.

Das vorliegende deutsch-englische Wörterbuch, in erster Linie für Chemiker, ist auch für den Physiker, Biologen usw. von Wert. Obwohl primär für den Gebrauch zum Lesen deutscher Abhandlungen durch Engländer gedacht, erweist es sich auch von Nutzen für den umgekehrten Gebrauch, da man besonders ausgefallene Bezeichnungen mit entsprechenden Hinweisen in englischer Form finden kann. Abgesehen davon, mag es eine wertvolle Hilfe für die Abfassung englischer Texte darstellen. Mit einem Umfang von ca. 59000 Begriffen findet man fast alle notwendigen Worte, z. B. auch Spezialausdrücke aus der Kunststofftechnik usw. Empfehlenswert für alle, die viel chemisch-physikalische Spezialliteratur in beiden Sprachen zu bearbeiten haben.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Ganguly, A. H.-Kalkutta, **Die basenaustauschende Kapazität von Silica und Silikatmineralien.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1417, 1951). ($11^1/_2$ S.)

Bei den Wasserstoffionen-Systemen von Quarz, Glimmer, Silicagel, Kaolinit, Montmorillonit und ihren sedimentierten Tonfraktionen (unterhalb 2μ) wurde die basenaustauschende Fähigkeit durch Reaktion mit jeweils dem gleichen Volumen gesättigter Kaliumchloridlösung ermittelt; nach einem Stehenlassen während einer Nacht (gelegentliches Umschütteln) wurde mit 0,05 n Kalilauge titriert. Die austauschenden Stellen auf den Gitteroberflächen sind nicht gleichwertig. Die Bindungsenergien wurden durch die Art und die örtliche Verteilung der Atome innerhalb des Kristallgitters bestimmt. Das Wasserstoffion von an Silicium, Aluminium und Magnesium gebundenen Hydroxylgruppen zeigte in der Reihenfolge dieser drei Elemente eine abnehmende saure Wirkung.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Pollermann, M.-Karlsruhe, **Die Tröpfchenbildung an negativen und an positiven Ionen in übersättigtem Wasserdampf.** (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 313—17, 1952).

Mit dem Expansionskolben einer Nebelkammer sind ein Schlitzverschluß und ein Schleifkontakt mechanisch verbunden. Durch den Schlitz kann bei einem vorgegebenen Expansionsverhältnis ein α-Teilchen oder ein Röntgenblitz in die Kammer eintreten und eine Spur aus negativen und positiven Ionen erzeugen. Der Schleifkontakt legt dann für eine kurze, einstellbare Zeit an zwei Kondensatorplatten rechts und links der Ionenspur ein elektrisches Feld an und schließt sie darauf wieder kurz. Solange die Ionen noch keine Tröpfchen gebildet haben, wandern sie im Feld, sodaß die Ionenspur sich in eine positive und eine negative Säule aufspaltet. Nach dem Abschalten des Feldes bleiben sie wieder stehen und wachsen bei weiterer Expansion zu sichtbaren Tröpfchen an, die in üblicher Weise photographiert werden. Auf diese Weise läßt sich die Kondensation an den verschiedenen Ionensorten getrennt verfolgen. Bei der Ionisation in wasserdampfgesättigter Luft entstehen nur 2 negative aber eine Vielzahl positiver Ionenarten, die bei verschiedenen Übersättigungen wirksam werden. In der Diskussion werden ferner Versuche von W. Rathje (Berlin) mitgeteilt, die eine volle Bestätigung der Volmerschen Theorie der Keimbildung an Ionen ergeben.

K. Neumann (Gießen)

Landsberg, R.-Berlin, **Über die Halbdurchlässigkeit der Kupferferrocyanidmembran** (Z. phys. Chem. **199**, 266, 1952). ($13^1/_2$ S.)

Es wird über Potentialmessungen an Kupferferrocyanidmembranen in Zellophan als Trägersubstanz berichtet. Bei Verwendung des gleichen 1-1-wertigen bzw. 1-2-wertigen Elektrolyten zu beiden Seiten der Membran bei konstantem Konzentrationsverhältnis aber verschiedenen Absolutkonzentrationen wurde ein sog. Konzentrationseffekt beobachtet, d. h. das Membranpotential nahm mit zunehmender Absolutkonzentration ab. Für K^+ war dieser Effekt größer als für Na^+. Bei Verwendung eines 2-1- bzw. 2-2-wertigen Elektrolyten auf der einen und eines 1-1- bzw. 1-2-wertigen Elektrolyten auf der anderen Membranseite war die Seite mit dem 2-wertigen Kation stark positiv geladen. Für diese Anordnung wurde die Abhängigkeit des Membranpotentials von der Festionenkonzentration nach der Theorie von Teorell und Meyer-Sievers unter folgenden Vereinfachungen berechnet: Es wurde 1. mit einem Henderson-Potential im Innern, 2. mit den gegebenen Konzentrationen und 3. mit den Beweglichkeiten in wäßriger Lösung gerechnet. Die berechneten Potentiale waren bis zu 65 mV kleiner als die gefundenen. Die Abweichungen sind hauptsächlich auf einen Siebeffekt zurückzuführen. Abschließend wird diskutiert, ob man in diesem Fall von einer Festionenkonzentration im Innern der Membran sprechen kann, oder ob nicht die Halbdurchlässigkeit der Membran durch Adsorption und das dadurch auftretende elektrokinetische Potential wesentlich beeinflußt wird, vgl. G. Willis (Trans. Farad. Soc. **38**, 169. 1942).

E. Krücke, (Marburg/Lahn)

Crank, J. und G. S. Park-Maidenhead, Berks (England), **Diffusion in Hochpolymeren: Einige Anomalien und ihre Deutung.** (Trans. Farad. Soc. **47**, 1072, 1951) ($11^1/_2$ S.)

Die Diskussion neuerer, von den Verf. ausgeführter Messungen der Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Methylenchlorid durch Polystyrol- und Celluloseacetatfolien zusammen mit älteren Messungen von King am System Wasser-Keratin ergibt, daß sich z. B. die Gestalt der Sorption-(Zeit)$^{1/2}$-Kurve und die relative Geschwindigkeit von Sorption und Desorption nicht allein unter der Annahme eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und konstanter Oberflächenkonzentration (vgl. Crank und Henry, ebenda **45**, 636, 1119, 1949, referiert Koll. Z. **117**, 196, 1950; Crank **47**, 450, 1951) deuten lassen. Nachdem gezeigt wird, daß auch das Vorhandensein eines Oberflächenfilms auf der Polymerfolie nicht sämtliche Anomalien zu berücksichtigen vermag, werden drei weitere mögliche Ursachen diskutiert: a) variable Oberflächenkonz., b) ein von der Geschichte des Diffusionsvorganges abhängiger Diffusionskoeffizient, c) Spannungen zwischen Teilen der Polymerfolie, die in verschiedenem Maße gequollen sind. Die auch durch andere Erscheinungen gestützte Annahme, daß die Neuanordnung der polymeren Molekeln u. U. ein relativ langsamer Vorgang ist, vermag die Erscheinungen a) und b) zu erklären. Auf den Zusammenhang der Anomalien mit der Verschiedenheit der mit stationären bzw. nichtstationären Methoden gefundenen Diffusionskoeffizienten (s. Park, ebenda **48**, 11, 1952), referiert Kolloid-Z. **130**, 181 (1953) wird hingewiesen.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Benoit, H.-Straßburg, **Messung der Relaxationszeit des Kerr-Effektes im Wechselfeld.** (J. chim. phys. **49**, 517, 1952). (5 S.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die im Wechselfeld den momentanen Wert der elektrischen Doppelbrechung und deren Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz zu messen erlaubt. Mit dieser Anordnung wird eine Tabakmosaikvirus-Lösung zwischen 25 und 20 000 Hertz untersucht und damit die Theorie der elektrischen Doppelbrechung im Wechselfeld zum ersten Mal experimentell bestätigt. Berücksichtigt man

die Polydispersität der Lösung, so stimmt die erhaltene Relaxationszeit bzw. Rotationsdiffusionskonstante befriedigend mit dem Wert überein, den Verf. bei der Bestimmung des Kerreffektes der gleichen Lösung mittels Rechteckimpulsen erhielt, H. Benoit, Ann. phys. (12) **6**, 561, 1951.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Gosting, L. J.-Madison, Wisconsin (USA), **Lösung der Gleichung der Grenzflächenausbreitung für Elektrophorese und Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1548, 1952). ($4^1/_2$ S.)

Durch direkte Lösung der Grenzflächenausbreitungs-Gleichungen für ideale Elektrophorese- oder Geschwindigkeits-Ultrazentrifugen-Untersuchungen, bei der Diffusionskoeffizient, Sedimentationskoeffizient bzw. elektrophoretische Beweglichkeit von der Konzentration des Gelösten unabhängig angenommen werden, ergeben sich Ausdrücke, welche die experimentell gemessenen Brechungsindexgradientenkurven mit der Verteilung der Beweglichkeit bzw. Sedimentationskonstante in der untersuchten Lösung verknüpfen. Die Arbeit enthält eine Diskussion der Verteilungsfunktion und die Ableitung der Grenzflächenausbreitungsgleichungen; außerdem werden die für eine ideale Verteilung (s. oben) erforderlichen Bedingungen angegeben. Die wahre Verteilung der Beweglichkeit oder Sedimentationskonstante ergibt sich durch eine geeignete Extrapolationsmethode, vgl. Baldwin, Laughton und Alberty, J. phys. coll. Chem. **55**, 111, 1951, bezüglich der Verteilung der Beweglichkeit und Williams, Baldwin, Saunders und Squire, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1542, 1952, bezüglich der Verteilung der Sedimentationskonstante, gleichgültig, ob alle Molekeln in der untersuchten Lösung den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen oder nicht.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Schultz, A. R. und P. J. Flory,-Ithaca, **Phasengleichgewichte in Systemen aus Hochpolymeren und Lösungsmitteln.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 4760, 1952). (7 S.)

Die von Flory und Huggins entwickelte Theorie der hochpolymeren Lösungen ergibt für das chemische Potential μ_1 des Lösungsmittels folgende Abhängigkeit von dem Volumenbruch v_2 des gelösten Hochpolymeren: $\mu_1 - \mu^\circ_1 = RT[ln\,(1 - {}_2) + (v1 - 1/x)\,v_2 + \chi_1 v_2^2]$. Darin ist x das Verhältnis der Molvolumina des Gelösten und des Lösungsmittels. Der Wechselwirkungsparameter χ_1 kann aus der Abhängigkeit der kritischen Lösungstemperatur T_c von x entnommen werden. Für diese liefert die Theorie: $1/T_c = (1/\Theta)\,[1 + (1/\Psi_1)\,(1/x^1/_2 + +{}^1/_2 x)]$. Die hieraus leicht zugänglichen Werte von Θ (d. i. der T_c-Wert für unendliches Molekulargewicht und Ψ_1 (d. i. das Entropieglied von χ_1) erlauben zunächst die Ausrechnung des Energiegliedes K_1 von χ_1 gemäß $K_1 = \Psi_1\Theta/T$ und danach die des gesamten Wechselwirkungsparameters $\chi_1 = {}^1/_2 - (\Psi_1 - K_1)$. Durch Abkühlen verschieden konzentrierter Lösungen bis zur ersten Trübung wurden die Phasengrenzlinien und hieraus die T_c-Werte für verschiedene Polymerisationsgrade ermittelt. Für die Systeme Polystyrol/Cyklohexan und Polyisobutylen Diisobutylketon wurden aus derartigen Experimenten die Phasengrenzlinien berechnet und mit den gemessenen verglichen. Die Übereinstimmung ist nicht vollkommen. Die Verhältnisse bei Mischungen von zwei und mehr Polymerisationsgraden und bei der fraktionierten Fällung eines polydispersen Systems werden diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Park, G. S.-Maidenhead, Berks. (England), **Diffusion einiger organischer Substanzen in Polystyrol.** (Trans. Farad. Soc. **47**, 1007, 1951). (7 S.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit über die Diffusion einiger Halogenkohlenwasserstoffe in Polystyrol, ebenda **45**, 240, 1949; **46**, 684, 1950, werden die Sorptionsgeschwindigkeiten für 1,1 Dichloräthan, 1,2 Dichloräthan, Propylchlorid, Butylchlorid, Methylenjodid, Benzol und Trichloräthylen durch Polystyrolfolie bei verschiedenen Dampfdrucken gemessen. Der aus der zur Erreichung der halben Gleichgewichtssorption erforderlichen Zeit berechnete innere Diffusionskoeffizient D_p (s. Hartley und Crank, ebenda **45**, 801, 1949, referiert Kolloid-Z. **119**, 173, 1950) läßt sich nur für einige der untersuchten Dämpfe angenähert durch den in der früheren Arbeit erhaltenen Ausdruck $D_p = D_o \exp(\alpha \cdot v_p)$ (D_o, α Parameter, v_p Volumenbruch des organischen Dampfes) darstellen, zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens von sämtlichen untersuchten Dämpfen ist ein komplizierterer Ausdruck notwendig, welcher zeigt, daß außer der Größe der Molekeln auch noch andere Faktoren, insbesondere deren Form den Wert des Diffusionskoeffizienten beeinflussen (vgl. auch Prager und Long, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4072, 1951, referiert Kolloid-Z. **130**, 181 (1953).

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Danckwerts, P. V.-Cambridge (England), **Absorption an Partikeln von verschiedener Gestalt und in fallenden Tropfen durch gleichzeitige Diffusion und chemische Reaktion.** (Trans. Farad. Soc. **47**, 1014, 1951). (9 S.)

Eine Substanz diffundiert in ein Absorbens und wird dort in Reaktion 1. Ordnung verbraucht. Es wird eine Methode angegeben, die es erlaubt, Ausdrücke für die Konzentrationsverteilung und Absorptionsgeschwindigkeit durch Transformation von Ausdrücken für die Diffusion ohne Reaktion zu erhalten. Für absorbierende Teilchen einfacher Gestalt erhält man auf diese Weise Lösungen, die den Lösungen bekannter Wärmeleitungsprobleme entsprechen, vgl. z. B. Carslaw-Jaeger: Conduction of Heat in Solids (Oxford University Press, 1947). Die Methode wird angewandt auf ein Absorbens von kugeliger, parallelepipedischer oder zylindrischer Gestalt bzw. unendlicher Ausdehnung. Auch der stationäre Fall wird diskutiert.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Austerweil, G. V.-Péchiney (Frankreich), **Selektivität von Ionen-Austauschern** (1). (Bull. Soc. Chim. de France Juli-August **1951**, 528). (3 S.)

Bringt man einen Ionen-Austauscher mit einem beweglichen Ion in eine 2 Ionensorten enthaltende Lösung, so wird der Austauscher eins der beiden Ionen bevorzugen. Diese Selektivität des Austauschers läßt sich angenähert aus dem Verhältnis der Austauschkoeffizienten der beiden Ionen in der Lösung berechnen, die ihrerseits nach dem Massenwirkungsgesetz von den Löslichkeiten des Austauschers vor bzw. nach dem Austausch abhängen, vgl. die frühere Arbeit des Verf. ebenda **12**, 1120, 1950, referiert Kolloid-Z. **125**, 124, 1952.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

c) Mineralogie

Mackenzie, R., R. Meldau und H. S. Robertson -Glasgow, **Die Teilchenform und Mineralogie einiger Nontronite.** (Ber. Deutsch. Keram.Ges. **29**, 221, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wird gezeigt, daß die Teilchengestalt von Nontronit je nach seiner Herkunft blättchen- oder lattenförmig sein

kann. Zum Unterschied von Montmorillonitblättchen sind die von Nontronit längsgestreift. Die Begrenzung der Kristalle auf wenige Struktureinheiten in der Breite wird durch die Spannungen bedingt, die der Ersatz von Al^{3+} durch Fe^{3+} verursacht. Diese Spannungen verändern weiterhin die physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere die Reaktionsfähigkeit, sodaß z. B. die Spitze im Differentialthermogramm von 710°für Bentonit nach etwa 500° für Nontronit verschoben wird. Das Röntgenogramm wird jedoch nur wenig geändert.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Verma, A. R.-London, **Wachstumsspiralen und Polytypie von Siliziumkarbidkristallen** (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 268—74, 1952).

SiC-Kristalle zeigen an ihrer Oberfläche häufig spiralförmige Erhebungen, die flache Kegel oder 6-seitige Pyramiden bilden. Es wurden bis 10^5 solche Spiralen auf 1 cm^2 beobachtet. Ihre Gestalt und Größe sind sehr variabel, die interferometrisch bestimmte Stufenhöhe (Ganghöhe der Windungen) schwankt zwischen 1 und etwa 50 Elementarzellen des Gitters. Im Zentrum der Spirale (Kegelspitze) befinden sich ein mehr oder weniger tiefes Loch. Für die Entstehung dieser Gebilde werden Gitterversetzungen mit einer Schraubenkomponente im Sinne der Theorie von Burton, Cabrera und Frank (Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A. **243**, 299—358 (1951), verantwortlich gemacht. Zahlreiche Mikroaufnahmen.

K. Neumann (Gießen)

Buckley, H. E.-Manchester, I. **Häufigere Oberflächenformen von Siliziumkarbidkristallen.** II. Notiz über Schwierigkeiten in den modernen Theorien des Kristallwachstums. (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 275—282, 1952).

Aufnahmen von SiC-Kristallen zeigen bei schwacher Vergrößerung Wachstumsspiralen von über 1 mm Durchmesser und Ganghöhen von vielen Tausend Elementarzellen. Verfasser bezweifelt, daß Gebilde dieser Größenordnung durch Franksche Gitterversetzungen (vgl. vorstehendes Referat) hervorgerufen werden können. Auch die Kristallwachstumstheorie von Volmer und Stranski sei zu wenig experimentell gesichert, und es gebe keine befriedigende Theorie, die die große Mannigfaltigkeit der beobachteten Erscheinungen erklären könnte. (Diese Forderung erscheint dem Referenten abwegig. Jede exakte Theorie muß von möglichst einfachen Voraussetzungen ausgehen und von Störungen abstrahieren.)

K. Neumann (Gießen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Keenan, A. G., R. W. Mooney und L. A. Wood-Ithaka-New York, **Die Beziehung zwischen austauschbaren Ionen und der Wasseradsorption bei Kaolinit.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1462, 1951). (12 S.)

Kaolinit, in verschiedener natürlicher Abstufung und fraktioniert durch Sedimentation (0,5 μ), wurde solange elektrodialysiert, bis er frei von Salzen und austauschbaren Metallionen war; durch Behandlung mit Hydroxyden wurde nun in entsprechender Lösung das jeweils für die Untersuchung gewünschte Salz hergestellt (lediglich bei Rubidium wurde nicht das Hydroxyd, sondern das Karbonat verwendet). Die Trocknung der so entstandenen Tonsuspensionen erfolgte bei 70° bis zur Konstanz. Die Bestimmung der Adsorption von Wasser erfolgte in der von Brunauer, Emmett und Teller angegebenen Apparatur (B. E. T.) bei 20° und Hochvakuum (10^{-4} bis 10^{-5} mm Hg). Das Gleichgewicht stellte sich bei allen Alkali- und Erdalkalisalzen des Kaolinits schnell ein; in wenigen Minuten war schon eine 85—90 %ige Adsorptionskonstanz festzustellen. Bei Lithiumkaolinit entsprach der Wassergehalt in der einschichtigen Zone genau so viel wie bei den natürlichen und fraktionierten Kaoliniten. Wenn man den Wert der Wasseradsorption bei Lithiumkaolinit als den durch die Oberfläche allein verursachten ansieht, wurden die je Ion vorhandenen Mole Wasser mit 3,5 bei H ,0 bei Li ,2,4 bei Na ,1,6 bei K ,1,5 bei Rb ,1,3 bei Cs ,10 bei Ca ,6 bei Sr, und 5 bei Ba ermittelt. Die Adsorption war an sich jeweils reversibel (obwohl die Hysteresis mit Tonen, die bei 90° getrocknet waren, festgestellt worden war). Die für Strontiumkaolinit ermittelten Daten zeigten zwei lineare Sektionen. Die Anwesenheit von geringsten Spuren Luft verlängerte die zur Erreichung des für die Messungen notwendigen Gleichgewichts um das Mehrfache.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Barrer, R. M.-Aberdeen und D. M. Crowe-London **Strömung von Gasen und Dämpfen in einem porösen Stoff und ihr Zusammenhang mit Adsorptionsproblemen.** (Trans. Farad. Soc. **47**, 826, 837, 1951). (18 S.)

I. Stationärer Strömungszustand. Es wird der stationäre Strömungszustand von He, Ne, Ar, Kr, H_2, O_2, N_2, NH_3, CCl_4 und SO_2 durch eine mit nahezu kugeligen, synthetischen Analcitkristallen ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot 2H_2O$) gefüllte Säule untersucht. Strömungsgeschwindigkeiten, Permeabilitäten, die Beiträge der Knudsen- und Poiseuille-Strömung zur Permeabilität und die entsprechenden Permeationskonstanten werden bestimmt und zur Prüfung verschiedener Strömungsgleichungen (Adzumi, Arnell) herangezogen. Nennenswerte Abweichungen von diesen Gleichungen werden insbesondere bei den Dämpfen CCl_4 und NH_3 beobachtet. Poreneigenschaften und Gesamtoberfläche werden mit Hilfe der Gleichungen von Adzumi und Arnell bestimmt.

II. Gasströmung im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung. Durch Bestimmung der Einstellzeit (time-lag) L bis zur Ausbildung des stationären Strömungszustands kann man den Diffusionskoeffizienten von Gasen in einem porösen Medium bestimmen. Aus dieser Größe läßt sich der mittlere Porenradius und eine innere Oberfläche des porösen Stoffes unabhängig von der stationären Methode ermitteln. Die Abweichungen von den mittels der stationären Methode erhaltenen Werten (s. Teil I) werden diskutiert. In einer Analcitkristallschicht verhalten sich die inerten und permanenten Gase sowie CCl_4 so, als wenn sie bei niedrigen Drucken nicht nennenswert adsorbiert würden, während NH_3 und SO_2 starke Adsorptionseffekte zeigen. Nur bei sehr geringer Adsorption von NH_3 und SO_2 ist Oberflächendiffusion möglich, aber auch dann nur in geringem Umfange. Die Lebensdauer τ der Molekeln in adsorbiertem Zustand ergibt sich bei Vernachlässigung der Oberflächendiffusion zu

$$\tau = 3{,}1 \cdot 10^{-11} \exp(4300/RT)\ \text{sec}\ (NH_3)\ \text{bzw.}$$
$$\tau = 6{,}6 \cdot 10^{-11} \exp(3010/RT)\ \text{sec}\ (SO_2).$$

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Bowden, F. P. und A. C. Moore-Cambridge (England), **Physikalische und chemische Adsorption von Langkettenverbindungen auf radioaktiven Metallen** (Trans. Farad. Soc. **47**, 900, 1951). (8 S.)

Versuche mit Folien aus radioaktiven Metallen zeigen, daß langkettige Fettsäuren, Alkohole oder Ester an Platin oder Gold physikalisch adsorbiert werden. Auf Zink, Kadmium oder Kupfer kann der Adsorption eine chemische Reaktion folgen. Diese tritt leicht ein bei Stearinsäure und in geringerem Maße bei Äthylstearat. In letzterem Falle erfolgt die Reaktion wahrscheinlich auf Grund des Vorhandenseins von Fettsäurespuren, bei Kadmium oder Zink kann aber auch direkte Reaktion mit dem Ester vorliegen. Die entstehende Metallseife ist physikalisch an die Oberfläche gebunden. In Gegenwart von Adsorbatlösung kann sich ein relativ dicker Seifenfilm auf der Metalloberfläche bilden; es entsteht ein Zustand dynamischen Gleichgewichts zwischen adsorbierter Einfachschicht, dem angrenzenden Seifenfilm und der Adsorbatlösung. Elektronenbeugungsuntersuchungen bestätigen die Ansicht, daß auf der Metalloberfläche eine chemische Reaktion erfolgen kann. Die Ergebnisse werden mit den Gleitmittel-Eigenschaften der Säuren, Alkohole und Ester auf den verschiedenen Metallschichten in Zusammenhang gebracht.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Mackor, E. L. und J. H. van der Waals-Amsterdam, **Die Statistik der Adsorption von stäbchenförmigen Molekülen im Zusammenhang mit der Stabilität gewisser kolloider Dispersionen.** (J. Coll. Scie. **7**, 535, 1952). ($15^1/_2$ S.)

Unter Benutzung des Gittermodells der Flüssigkeiten wird die Adsorption stäbchenförmiger gelöster Moleküle an einer festen Grenzfläche behandelt. Unter Annahme eines bestimmten Modells, das die Raumbeanspruchung der gelösten Moleküle sowie eine bevorzugte Adsorption eines der beiden Molekülenden enthält, lassen sich statistisch-thermodynamische Ausdrücke für die Adsorptionsisotherme und für die Oberflächenspannung der Lösung ableiten. Eine besondere Behandlung erfährt das Modell zweier paralleler adsorbierender Flächen, zwischen denen sich eine dünne Schicht der Lösung befindet. Bei Annäherung der beiden Flächen tritt infolge der sterischen Behinderung und der Wechselwirkung der adsorbierten Schichten eine Erhöhung der freien Energie auf. Hieraus wird ein Ausdruck für die Abstoßungsenergie der beiden Flächen abgeleitet. Der Vergleich mit einigen experimentellen Daten läßt erkennen, daß dieser Effekt für die Stabilisierung gewisser Dispersionen von stäbchenförmigen Partikeln in unpolaren Flüssigkeiten durch aromatische Verbindungen mit aliphatischer Seitenkette verantwortlich ist. Ein Beispiel ist die Stabilisierung von Aktivkohle-Dispersion in flüssigen Paraffinen durch Dodecylbenzol.

H. Corte (Mannheim)

Harrap, B. S.-Melbourne (Australien), **Adsorption von Mischfilmen auf Aktivkohle.** (Trans. Farad. Soc. **47**, 645, 1951). (4 S.)

Es werden Ergebnisse über den gegenseitigen Einfluß von Anilin und Oleyl-Alkohol auf ihre Adsorption auf Aktivkohle und über den Einfluß des p_H auf die Adsorption beider Stoffe mitgeteilt. Das Adsorptionsvermögen der Kohle für Oleyl-Alkohol wurde mittels einer Langmuirschen Waage ermittelt, um etwaigen Alkoholüberschuß über den an der Trennfläche Kohle-Wasser adsorbierten Alkohol festzustellen. Es wird vermutet, daß sowohl für Anilin- als auch für Oleyl-Alkohol-Molekeln die gleichen Adsorptionsplätze an der Trennfläche Kohle-Wasser zur Verfügung stehen. Unter dieser Annahme werden die relativen Bindungsaffinitäten der beiden Molekelsorten an die Kohleoberfläche berechnet.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

b) Oberflächeneigenschaften

Jasper, J. J. und W. J. Mayer, **Studien über die durch die Temperatur beeinflußte Zwischenschichttension einiger Alkylester der Monofluoressigsäure und der Monojodessigsäure gegenüber Wasser.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 5819, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Bei Temperaturen zwischen 25° und 70° wurden mittels eines Tropfengewicht-Apparates die Zwischenschichttensionen von Äthyl- und Propylestern der Monoessigsäure und Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylestern der Monojodessigsäure gegenüber Wasser gemessen und empirische Gleichungen, die die Beziehung der Zwischenschichttensionen zu der Temperatur klarstellen, aufgestellt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Duval, X. und M. Niclause-Nancy, **Akkommodationskoeffizient mehratomiger Gase auf Metallen. Fall des Acetaldehyds bei 273° K auf 1000 bis 1300° K heißem Platin.** (J. phys. chim. **49**, 51, 1952). (9 S.)

Die allgemeine Wärmeleitungsgleichung für Gase bei extrem niedrigem Druck (Knudsen-Gebiet) wird für den Fall erweitert, daß die innere (Rotations- und Schwingungs-)Energie neben der Translationsenergie merklich zur spezifischen Wärme des Gases beiträgt. Die Beziehung gestattet zwar nicht den exakten Wert des Akkommodationskoeffizienten der inneren (Rotations- und Schwingungs-)Energie α_i des Gases am Platindraht zu bestimmen, immerhin läßt sich aber ein unterer bzw. oberer Grenzwert angeben, indem man den Akkommodationskoeffizienten der Translationsenergie $\alpha_t = 1$ bzw. $\alpha_t = \alpha_i$ setzt. Die Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten von Acetaldehyd bei 273° K auf heißem Platin (1000—1300° K) im Knudsen-Gebiet ergibt Werte von 0,1 bis 0,4, die mit wachsender Drahttemperatur leicht abnehmen. Es ergibt sich weiter, daß die Acetaldehydmolekeln, die einen Zusammenstoß auf dem Draht erleiden, eine mittlere Energie von nur etwa 700° K haben, die also viel tiefer liegt als die Temperatur der Platinoberfläche. Ein Zerfall des Acetaldehyds tritt bei den genannten Versuchsbedingungen noch nicht ein.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Buff, F. P.-Rochester, **Einige Betrachtungen über die Oberflächenspannung.** (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 311—13, 1952).

Die Kelvinsche Gleichung für den Kapillardruck gekrümmter Oberflächen: $p_\alpha - p_\beta = 2\,\gamma\,c$ (p_α = Druck im Tröpfchen bzw. Bläschen, p_β = Außendruck, γ = Oberflächenspannung, c = Oberflächenkrümmung bzw. reziprokem Radius) gilt nur, wenn die Teilungsfläche so gelegt wird, daß die innere Energie E des Systems von der Krümmung unabhängig wird ($\partial E/\partial c \equiv C = 0$, sog. Gibbssche Spannungsfläche). In der Theorie der Keimbildung dagegen wird — bei Einstoffsystemen — die Teilungsfläche stillschweigend so gelegt, daß die Adsorptionsdichte verschwindet ($\Gamma = 0$). (Mit anderen Worten: man setzt $4/3\,\pi r^3 = n \cdot v$, wenn n die Anzahl Moleküle im Tröpfchen und v das Molekularvolumen bedeutet. — Der Ref.) Für diese Teilungsfläche ist aber nicht mehr $C = 0$; die Kelvinsche Gleichung erhält einZusatzglied: $-C'c'^2/s'$, und die hierauf bezogene Oberflächenspannung wird zudem noch von der Krümmung abhängig: $\partial\gamma'/\partial c' = C'/s'$ (die auf die Teilungsfläche $\Gamma = 0$ bezogenen Größen sind durch einen Strich gekennzeichnet). — Über die Größe von C' liefert die Thermodynamik keine Aussage. Es wird eine statistische Methode skizziert. Sie führt zu den gleichen

Ergebnissen wie die Theorie von R. C. Tolman (J. Chem. Phys. **16**, 758, 1948). Für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ' von der Krümmung c' der $\Gamma = 0$ entsprechenden Teilungsfläche ergibt sich $\gamma'/\gamma_\infty = 1 - 2\,\delta_\infty\,c' + \ldots$, worin γ_∞ die Oberflächenspannung der ebenen Grenzfläche und δ_∞ den Abstand der Spannungsfläche von der Teilungsfläche $\Gamma = 0$ bedeutet; letzterer ist von der Größenordnung eines Molekülduchmessers. Die Gleichung gilt aber nur für Tröpfchen, die groß sind im Vergleich zur Reichweite der molekularen Kräfte, und für solche Tropfen wird die Abweichung der Oberflächenspannung von ihrem Wert bei $c = 0$ bereits unmerklich klein.

G. Neumann (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Powell, B. D. und A. E. Alexander-Sydney, **Studien über Oberflächenpotentiale. I. Der Einfluß von Salzen und von der Natur der Grenzfläche auf die Oberflächenpotentiale unlöslicher monomolekularer Schichten.** (J. Coll. Scie. **7**, 482, 1952). ($10^1/_4$ S.)

Zwei Kopolymere aus Vinylpyridin und Styrol, die beide am Stickstoff mit Butylbromid alkyliert waren und verschieden viel Pyridin enthielten, wurden auf einer Wasseroberfläche gespreitet. Mit einem Röhrenelektrometer wurde das Oberflächenpotential unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Es steigt mit der Oberflächenkonzentration des Polymeren an und erreicht einen Grenzwert, der für das pyridinärmere Produkt z. B. bei + 715 mV liegt, wenn das Wasser fast elektrolytfrei ist, dagegen auf + 545 mV fällt, wenn als wäßrige Phase eine 4 n $(NH_4)_2SO_4$-Lösung benutzt wird. Die Differenz von 170 mV ist nahezu identisch mit dem elektrophoretisch gemessenen ζ-Potential (+ 165 mV). Bei dem pyridinreicheren Produkt war der Befund ähnlich, alle Werte lagen jedoch niedriger. Die Erscheinungen werden damit erklärt, daß das Gesamtpotential auf Oberflächen von verdünnten Elektrolyten sich aus einem Dipolanteil und einem Adsorptionsanteil (ζ-Potential) zusammensetzt, wobei der letztere im Falle eines konzentrierten Elektrolyten als wäßriger Phase verschwindet.

H. Corte (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Kaufman, S. und C. R. Singleterry-Washington, **Der kritische Bereich der Mizellbildung von in Öl dispergierbaren Seifen in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel.** (J. Coll. Scie. **7**, 453, 1952). (12 S.)

Mischungen von gewissen öllöslichen Seifen, wie Kalciumxenylstearat, mit Kohlenwasserstoffen durchlaufen innerhalb eines sehr kleinen Konzentrationsintervalles den Bereich vom molekular gelösten Zustand bis zur Mizellbildung. Dieser Übergang wurde unter Anwendung einer besonderen Versuchstechnik untersucht: Acridin-Orange erhöht die Löslichkeit der Xenylstearatseife in Kohlenwasserstoffen. Außerdem ist die Fluoreszenz des Farbstoffes um so stärker polarisiert, je mehr von ihm in Seifenmizellen orientiert ist. Die Ausnutzung dieser beiden Effekte gestattet es, Angaben sowohl über die Konzentration an Mizellen als auch über deren relative Größe zu machen. Die kritische Konzentration, bei der Mizellbildung auftritt, liegt bei etwa $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. Die Größe der Mizellen ist im Konzentrationsbereich 10^{-6} bis 10^{-2} Mol/Liter praktisch konstant. Das Gleichgewicht zwischen dem mizellar geordneten und dem molekular gelösten Anteil der Substanz läßt sich in Analogie zum Massenwirkungsgesetz beschreiben.

H. Corte (Mannheim)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Bloch, J. M. und G. Gommery-Nancy, **Zusammenhang zwischen der Thixotropie von Na-Montmorillonit-Suspensionen und deren Aufnahmevermögen für NaOH.** (Bull. Soc. Chim. de France Juli-August **1951**, 563). ($2^1/_2$ S.)

Die Änderung der Thixotropie von Na-Montmorillonit-Suspensionen in wäßriger NaOH-Lösung durch Temperaturerhöhung bzw. durch Zusatz von Äthylalkohol steht in keinem Zusammenhang mit der durch den Ton adsorbierten Na^+-Menge.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Prasad, M., K. E. Subramanian, R. L. Desai und C. R. Kanekar-Bombay, **Lichtstreuung in einigen thixotropen Gelen.** (J. Coll. Scie. **7**, 178, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Durch Messung des Depolarisationsfaktors und der Intensität des Streulichtes wurde der Geliervorgang von Aluminiummolybdat- und Thoriummolybdat-Gelen verfolgt. Es zeigte sich, daß mechanisches Schütteln dieser thixotropen Gele die Größe und Gestalt der Partikeln nicht beeinflußt. Der niedrige Wert des Depolarisationsfaktors für vertikal polarisiertes Licht zeigt an, daß die Partikeln nahezu isotrop sind. Die Partikeln des Th-Gels sind wesentlich kleiner als die des Al-Gels.

H. Corte (Mannheim)

Hotten, B. W. und D. H. Birdsall-Richmond/Calif., **Feinstruktur und rheologische Eigenschaften von Dispersionen von Lithiumseifen in Oel.** (J. Coll. Scie. **7**, 284, 1952). ($10^1/_4$ S.)

Halbfeste Dispersionen von Lithiumseifen in Öl gewinnen als Schmiermittel steigende Bedeutung. Seifen mit verschiedenen Anionen (geradlinige und verzweigte Fettsäuren) wurden in drei verschiedenen Ölen dispergiert, wobei noch die Abkühlungsgeschwindigkeit variiert wurde. Die so hergestellten Dispersionen wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Ferner wurde die Konsistenz der 12%igen Dispersionen und ihre Orientierung im Scherkraftfeld gemessen. Die systematischen Versuche zeigten, daß Seifen aus gesättigten Fettsäuren stäbchenförmige Mizellen bilden, solche aus ungesättigten Fettsäuren dagegen formlose Koagulate mit geringer Gelierfähigkeit. Die Mizellgröße steigt mit sinkender Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Gelierfähigkeit hängt stark von der Größe der Mizelloberfläche ab. Im Scherkraftfeld tritt bei stäbchenförmigen Mizellen eine starke Orientierung auf, die eine gute Pumpfähigkeit dieser Dispersionen zur Folge hat.

H. Corte (Mannheim)

Tezak, B., E. Matijevic und K. Schulz-Zagreb, **Koagulation von hydrophoben Solen „in statu nascendi". I. Bestimmung von Koagulationswerten. II. Wirkung der Konzentration des Sols und des stabilisierenden Ions auf die Koagulation von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid.** (I.: J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1557, 1951). ($19^1/_2$ S.) (II.: J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1567, 1951).

Die Bestimmung der Koagulationswerte von Kaliumnitrat für Silberhalogenide wurde nephelometrisch vorgenommen. Es wurden eine $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ n-Bromwasserstofflösung und eine $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ n-Silbernitratlösung mit einer Reihe von Kaliumnitratlösungen, die zwischen 0,16 und 0,02 n lagen, zusammengebracht. Die hierbei sich zeigenden Unterschiede wurden mit Hilfe von Tyndallogrammen und Dispersoidogrammen ermittelt; d. h. es wurden Häufungen der tyndallometrischen Werte

gegenüber der Zeit und Anreicherungen von Partikelchen unter Berücksichtigung der Zeit festgestellt. Weiter wurde wie zuvor nephelometrisch der Einfluß der Konzentrationen von Solen und stabilisierenden Ionen auf die Koagulationswerte von Kalium-, Barium- und Lanthanionen als Nitrate mit Silbernitratlösungen von 1-, 2- und 5- $\cdot 10^{-5}$ n und $1 \cdot 10^{-4}$ n sowie Bromwasserstofflösungen von $4 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$ und $4 \cdot 10^{-5}$ n und entsprechenden Reihen von Chlorwasserstoff- und Jodwasserstofflösungen untersucht. Die Koagulationswerte waren für einwertige Ionen bei Silberjodid am höchsten, bei Silberchlorid am niedrigsten; umgekehrt lagen die Verhältnisse bei dreiwertigen Ionen. Bei zweiwertigen Ionen waren die Werte bei allen untersuchten Systemen ungefähr dieselben.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Farrar, J. und S. M. Neale-Manchester, **Die Verteilung von Ionen zwischen Zellulose und Elektrolytlösungen.** (J. Coll. Scie. **7**, 186, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Die Verteilung der Kationen und Anionen einfacher Salze zwischen Zellulose und Wasser wurde durch analytische Bestimmung in beiden Phasen (Faser und Lösung) ermittelt. Die Ionenverteilung im Gleichgewicht gehorcht der Donnan-Theorie, wenn Wasser in beiden Phasen als das Lösungsmittel betrachtet wird. Die vom Verfasser früher angegebene Modellvorstellung (Trans. Faraday Soc. **31**, 1718, 1935) wird hierdurch weiter gestützt, kann jedoch noch nicht als voll bestätigt gelten, da noch keine Aussagen über die Aktivitätskoeffizienten der von der Zellulose aufgenommenen Elektrolytlösung gemacht werden können.

H. Corte (Mannheim)

Saeman, J. F., M. A. Millett und E. J. Lawton-Madison, Wis. und Schenectady, N. Y., **Einwirkung energiereicher Kathodenstrahlung auf Zellulose.** (Ind. Eng. Chem. **44**, 2848, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Bei der Bestrahlung von Zellulose mit Hochspannungs-Kathodenstrahlen erfolgt Depolymerisation, Verminderung des kristallinen Anteils und Zersetzung. Die Veränderungen sind nicht auf den kristallinen Anteil beschränkt. Es vollzieht sich die Depolymerisation mit etwa gleicher Geschwindigkeit bei Baumwoll-Linters und Zellstoff. Die Zersetzung erfolgt mit etwa gleicher Geschwindigkeit bei Linters, Zellstoff und Zucker. Energische Bestrahlung von Linters führt zu wasserlöslichen Produkten. Durch die Bestrahlung wird die Geschwindigkeit einer nachfolgenden Hydrolyse erheblich beschleunigt, so daß es gelingt, die Ausbeuten an Zucker aus Linters bis zu einem Optimum zu steigern, welches etwa die dreifache Ausbeute des Blindversuchs erreicht. Als zweckmäßig für die Hydrolyse erwies sich ein Abbau bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 200.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Richter, G. A., L. E. Herdle und W. E. Wahtera-Rochester, N. Y., **Dampfaufnahme der Zellulose bei hohen relativen Feuchtigkeitsgehalten.** (Ind. Eng. Chem. **44**, 2883, 1952) ($10^1/_2$ S.)

Die Untersuchungen erfolgten an Linters sowie an gebleichten und ungebleichten Zellstoffen verschiedensten Reinheitsgrades und aus verschiedensten Holzarten und zwar sowohl Sulfitzellstoffen, wie auch insbesondere für die Acetylierung bestimmten Zellstoffen. Es wurde sowohl die Aufnahme von Wasserdampf wie auch die Aufnahme von Dämpfen der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, des Essigsäureanhydrids, des Methanols, Äthanols, Butanols und Benzols untersucht. Mit zunehmender Oxydation bzw. abnehmendem Polymerisationsgrad der Zellulose nimmt die Dampfaufnahme ab, ebenso durch Formaldehydvorbehandlung. Besonders eingehend wird der Einfluß der vorherigen Trocknung bzw. der Art der Entfernung des Wassers (auch durch Trocknungsflüssigkeiten) sowie einer vorherigen Befeuchtung, außerdem der Einfluß einer Vorbehandlung mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure sowie mit 0—18%iger wäßriger NaOH untersucht. Durch intensive Vortrocknung werden die Gleichgewichtswassergehalte erheblich herabgesetzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Malm, C. J., K. T. Barkey, D. C. May und E. B. Lefferts-Rochester, N. Y., **Vorbehandlung der Zellulose vor der Acetylierung.** (Ind. Eng. Chem. **44**, 2904, 1952). ($5^1/_4$ S.)

Linters wurden mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid und dem zwanzigfachen Gewicht Essigsäure, sowie 0,072 Mol Schwefelsäure je 100 g Zellulose acetyliert. Vorbehandlung mit Eisessig beschleunigt die Veresterungsgeschwindigkeit stärker als Vorbehandlung mit Propionsäure, Buttersäure oder Isobuttersäure. Wird zuerst mit Eisessig und dann mit Buttersäure behandelt, so bleibt die volle Wirkung des Eisessigs bestehen. Noch stärker als eine Vorbehandlung mit Eisessig beschleunigen Vorbehandlungen mit 75%iger Essigsäure, mit Ameisensäure, mit Wasser und mit 10%iger Natronlauge (geordnet nach zunehmender Beschleunigung), wenn jeweils vor der Acetylierung die Aktivierungsflüssigkeit mittels Eisessig verdrängt wird. Mit Wasser vorbehandelte Linters nehmen viel rascher aus Schwefelsäure enthaltendem Eisessig die Schwefelsäure auf (in 10 Minuten so viel wie ohne Wasservorbehandlung erst nach ca. 120 Minuten). Für die Schwefelsäure-Aufnahme scheint der Polymerisationsgrad der Zellulose keine erhebliche Rolle zu spielen. Wird die Zellulose vor der Acetylierung mit Eisessig vorbehandelt, welcher Schwefelsäure enthält, so wirkt die Gegenwart von 0—8% Wasser (bezogen auf Zellulose) günstig, d. h. den Abbau bremsend. Dies gilt jedoch nicht für nicht aktivierte Zellulose. In diesem Fall kann Wasser sowohl den Abbau verstärken wie auch die Gleichmäßigkeit der Acetylierung gefährden. Vorbehandlung mit Eisessig allein ergibt raschere Acetylierung als eine Vorbehandlung mit Eisessig, der Schwefelsäure enthält. — Für eine gute Aktivierung ist eine Vorbehandlungsdauer von mindestens 20 Minuten erforderlich. Durch höhere Temperaturen kann die erforderliche Dauer der Vorbehandlung abgekürzt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Staudinger, H. K., H. In den Birken und M. Staudinger-Freiburg i. Br., **Über den mizellaren oder makromolekularen Bau der Zellulosen.** (Makromolekulare Chemie **9**, 148, 1953.) (39 S.)

Nach einer Kritik des heutigen Gebrauchs des Nägelischen Mizellbegriffs und dem Hinweis auf den Mangel an Übereinstimmung der Ergebnisse über die Austauschbarkeit des Hydroxylwasserstoffs der Zellulose gegen Deuterium (K. F. Bonhoeffer, Champetier und Viallard einerseits, V. J. Frilette, J. Hanle und H. Mark andererseits) sowie auf die neueren Ergebnisse von D. Vermaas und P. H. Hermans, K. Hess und G. Schultze sowie K. Kanamaru, die im Gegensatz zu älteren Befunden von D. Krüger und Mitarbeitern eine ungleichmäßige Angreifbarkeit der Zellulose gegen-

über Acetylierungsmitteln finden, unternimmt es der Verfasser, diese neueren Befunde nicht wie die vorgenannten Autoren durch Unterschiede zwischen kristallinem und amorphem Anteil zu erklären, sondern sie auf die von ihm zusammen mit W. Döhle und O. Heick gefundene Inclusion zurückzuführen.

Werden polare Stoffe (Essigsäure) oder unpolare (Benzol) in der Zellulose includiert (siehe J. prakt. Chem. **161**, 191, 1942 und Makromolekulare Chemie **9**, 188, 1953), so läßt sich natürliche sowie Hydratzellulose mehr oder weniger vollständig und rasch acetylieren, ohne daß sich in den Zwischenstadien der Acetylierung erhebliche Mengen Triacetate nachweisen lassen (im Gegensatz zu der Acetylierung nach K. Hess und G. Schultze, Liebigs Ann. Chem. **456**, 55, 1927 und K. Kanamaru, Helv. chim. Acta **17**, 1436, 1934). Es wird (auch an Hand von Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop) der Schluß gezogen, daß schon vor Beendigung der Acetylierung die Acetylgruppen annähernd gleichmäßig in der Faser verteilt seien. (Dann sollte man allerdings auch erwarten, daß die bis heute vergeblich gesuchte Herstellung des Zellulose-Zweieinhalbacetats auf dem Wege der direkten Acetylierung durch die Benutzung von Inclusionszellulosen grundsätzlich möglich sein müßte. (Der Ref.) Von den includierten Zellulosefasern werden die mercerisierten langsamer acetyliert als die nativen; die abgebauten sind reaktionsfähiger als die nicht abgebauten. Benzol als Inclusionsmittel bremst bei der Acetylierung den Abbau. Die Verff. weisen bei der partiellen Acetylierung ohne vorherige Inclusion das Auftreten von Querspalten nach, die nach ihrer Auffassung Zellulosekristallite vortäuschen können. An die Stelle der Vorstellung von kristallinen und amorphen Anteilen setzen die Verff. die Vorstellung von makrokristallinen (röntgenographisch nachweisbaren) und mikrokristallinen Bereichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Staudinger, H. und W. Döhle-Freiburg/Br., **Über die Acetylierung von Inclusionszellulosen.** 374. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. (Makromolekulare Chemie **9**, 188, 1953). (2 S.)

Werden includierte Zellulosen mittels Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert, so hat der Polymerisationsgrad der Zellulose keinen erheblichen Einfluß auf die Acetylierungsgeschwindigkeit. Die Zahl der in der Zeiteinheit veresterten Hydroxylgruppen nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer (wie bei jeder chemischen Reaktion) ab. Es wird vermutet, daß eine der Hydroxylgruppen der Zellulose besonders reaktionsfähig ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Staudinger, H. und W. Döhle-Freiburg i. Br., **Der Übergang von nativen in mercerisierte Zellulosen.** 375. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. (Makromolekulare Chem. **9**, 190, 1953). (3 S.)

Baumwolle wurde mit Natronlauge verschiedener Konzentration 24 Stunden bei 0° C behandelt. Bei Verwendung von 10- und höherprozentiger Natronlauge nimmt die Acetylierbarkeit der getrockneten Fasern in Pyridin-Essigsäureanhydrid ab, d. h. der native Charakter geht verloren (Mercerisierung). Wird dagegen zwischen die NaOH-Behandlung und die Acetylierung eine Inclusionsbehandlung eingeschoben (Cyclohexan includiert), so erfolgt auch dann die Acetylierung besonders rasch, wenn mit hohen Laugekonzentrationen vorbehandelt worden war. Ersetzt man die Acetylierung durch eine Nitrierung, so hat die Vorbehandlung mit den oben genannten hohen NaOH-Konzentrationen (unter Stickstoff) bzw. die Mercerisierung einen erheblichen Abbau bei der Nitrierung zur Folge.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Kerr, R. W., F. C. Cleveland-Argollinois, **Die Struktur von Amylosen.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 4036, 1952) (4 S.)

Der Verzweigungsgrad von Mais-, Kartoffel- und Tapiokaamylose wurde durch die Messung der Geschwindigkeit ihres enzymatischen Abbaus mit Amylospektin und Amylase bestimmt. Da beide Enzyme nur Endgruppen unter der Bildung von Glucose, bzw. Maltose angreifen, hängt die Geschwindigkeit der Zuckererzeugung nur von der Endgruppenkonzentration der Lösung ab. Es zeigte sich, daß die Bildungsgeschwindigkeit, sowohl bei der mit Butanol gefällten Mais-A-Fraktion als auch der mit Säure hydrolysierten Mais-A-Fraktion im wesentlichen die gleiche ist wie für eine kristallisierte Mais-Amylose. Es müssen folglich alle drei Substanzen aus hauptsächlich unverzweigten Molekülen bestehen. Die entsprechenden Geschwindigkeiten für eine Kartoffel-A-Fraktion waren fast doppelt, und die einer Tapioca-A-Fraktion nahezu dreimal so groß. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß je Molekül Kartoffel-Amylose ein bis zwei Seitenketten und je Molekül Tapioka-Amylose zwei bis drei Seitenketten vorhanden sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Koerner, J.-Leverkusen, **Hilfsstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Gleitmittel, Stabilisatoren, Schaummittel, Druckfarben.** (Kunststoffe **42**, 318, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Zusammenfassende Übersicht über die Hilfsstoffe bei der Kunststoffverarbeitung.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Hagen, G.-Ludwigshafen a. Rh., **Kunststoff-Dispersionen.** (Kunststoffe **42**, 321, 1952). (3 S.)

Verf. gibt einen kurzen Überblick über den heutigen Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoff-Dispersionen (in wäßrigem bzw. organischem Medium), deren Herstellung und Eigenschaften. Die wichtigsten Handelsprodukte werden kurz besprochen.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Nitzsche, S.-Burghausen, **Entwicklungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Siliziumkunststoffe.** (Kunststoffe **42**, 311, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Übersicht über die Neuentwicklungen, Anwendungsmöglichkeiten und Erfahrungen auf dem Silikongebiet (Öle als Schmier-, Trenn- und Poliermittel; Pasten als Dämpfungsmittel, Isolierpasten und Einbettmassen; Imprägniermittel; Antischaummittel; Harze als elektrische Isolierstoffe, Bindemittel für anorganische Fasern und Glimmer, Gießharze und Kombinationsharze als Lackrohstoffe und für Sonderanwendungsgebiete; Silikongummi).

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. und J. S. Taylor-Glasgow, **Ideale Kopolymere und Phasenübergänge zweiter Ordnung von synthetischen Kautschuken. I. Nichtkristalline Kopolymere.** (J. Appl. Chem. **2**, 493, 1952). (8 S.)

Eine Theorie wird entwickelt, nach der Kopolymere hinsichtlich der Packungsdichte wie Mischungen niedermolekularer Substanzen behandelt werden können. Auf dieser Grundlage ist es möglich, die Phasenübergangstemperaturen für binäre Kopolymere zu berechnen,

wenn diejenigen für die Monomeren sowie deren Ausdehnungskoeffizienten im gummiartigen und im glasartigen Zustand bekannt sind. Kopolymere von Butadien/Styrol, sowie Butadien/Acrylnitril und Methylacrylat/Styrol werden als Beispiele behandelt. Die Kenntnis derartiger Phasenübergänge zweiter Ordnung ist vor allem bei reaktionskinetischen Untersuchungen von Bedeutung, wenn die Reaktion mit Hilfe von Dichtemessungen oder dilatometrischen Messungen verfolgt wird.

H. Corte (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Herzog, A. **Ursachen der natürlichen Färbung tierischer und pflanzlicher Faserstoffe.** (Melliand Textilber. **33**, 1073, 1952). ($3^1/_2$ S., 11 Abb.)

Die verschiedenen Farben der Faserstoffe sind auf drei Ursachen zurückzuführen. I. Die Farbe der tierischen Wollen und Haare (Kolloid-Z. **116**, 33, 1950) wird von Pigmenten verursacht. Diese entstehen in den unter der safthaltigen Oberhaut liegenden Teilchen aus Eiweiß-Spaltprodukten durch Oxydation. Die Farben reichen von gelblich über gelbrot, rotbraun, braun bis schwarz. Sie heißen „Melanine" und sind wohl durch Oxydation von tyrosin- und tryptophanhaltigen Proteinen entstanden. (E. Waldschmidt-Leitz, Chemie der Eiweißkörper (Stuttgart 1950) S. 139). Sie sind sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien. Die dunkelbraunen erweisen sich bei Durchleuchtung als rot. Die Pigmente finden sich in der Rindenschicht, bzw. im Mark, selten in den Oberhautzellen. Ihre Form ist manchmal von diagnostischem Wert: Traubenförmige Zusammenballungen im Haar von Hamster und Bisamratte, klumpige Formen in Kamelwollen. II. Färbungen, die durch Auflagerung von Fremdstoffen entstehen, stellt man fest: 1. an der Rohseide, deren zwei, fast farblose Fibroinfäden von der gelbstichig grünen Seidenleimhülle (Sericin) umschlossen sind. 2. In der biologischen Tauröste, wobei der Flachs der Einwirkung der verschiedenen gelbbraunen oder olivgrünen Fadenpilze, der Rösterreger, ausgesetzt ist. Auch trocknende Flachsbündel werden von diesen Pilzen befallen. Durch ihre Fäden wird der Flachs scheckig. 3. Die natürlichen Farbstoffe der Baumwolle (s. Kolloid-Z. **113**, 110/111, 1949) haben ihren Sitz vornehmlich in der Kutikula. Eine Ausnahme bildet die bräunliche Nanking-Baumwolle (Gossypium nanking Meyen, auch Nankeen cotton genannt*). Die bräunlichen Makobaumwollen enthalten viel mehr Stickstoff als die weißen, weil ihr Eiweißgehalt höher ist. Das gleiche gilt für jene Fasern, die dicht an den Samen sitzen. III. Die im Flachs enthaltenen Gerbstoffe und ihre Oxydationsprodukte sind für die dunkle Färbung von Flachsfasern verantwortlich. Bekannt sind die „Gerbstoffrote" oder Phlobaphene, die sich beim Erhitzen von Gerbstoff enthaltenden sauren wäßrigen Pflanzenauszügen bilden. Am Ende der Wasserröste sinkt die Lösung auf eine immer tiefere P_H-Stufe: es bilden sich Isovalerian- und Buttersäure. Auch Stoffwechselprodukte von Bakterien können Verfärbungen der Faser veranlassen. Die braune Farbe der Jute ist auch auf Phlobaphene zurückzuführen.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Montgomery, D. J. und W. T. Milloway-Princeton-N. J., **Die Vibroskop-Methode zur Bestimmung der Faserquerschnitts-Fläche.** (Text. Res. J. **22**, 729, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Bekanntlich hängt der Ton, d. i. die Schwingungszahl einer Saite, in einfacher Weise von ihrem Durchmesser ab. Auf diesem Zusammenhang kann eine Methode zur Bestimmung des Durchmessers einer zylinderförmig gedachten Faser aufgebaut werden; deren Theorie wird dargelegt. Die Fasern werden elektromagnetisch oder elektrostatisch mit einer Frequenz von 100—5000 Hertz in gespanntem Zustand erschüttert, und zwar wird z. B. die Spannung so lange variiert, bis Resonanz eintritt, die beispielsweise unter Benutzung des Kraft-Dehnungs-Diagramms festgestellt werden kann. Die Methode hat den Vorteil, daß eine Messung nur 1—2 Minuten erfordert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hersh, S. P. und D. J. Montgomery-Princeton, N. J., **Elektrische Widerstandsmessungen an Fasern und Faseransammlungen.** (Text. Res. J. **22**, 805, 1952.) (14 S.)

Es wurden Messungen im Bereich von 10^8 bis 10^{16} Ohm und 52—85% relativer Luftfeuchtigkeit bei 30° C ausgeführt. Die Meßanordnung (Messung sehr schwacher Ströme mittels eines elektronischen Elektrometers) ist beschrieben bei R. H. Norman, J. Sci. Instruments **27**, 200, 1950 bzw. J. S. Townsend, Phil. Mag. **6**, 598, 1903. Messungen wurden ausgeführt an Wolle, Baumwolle, Naturseide, Haar sowie den Kunstfasern: Acetatfaser, Viskosereyon-, Kupferreyon und Nylon. Wegen zu hohen Widerstands waren nicht meßbar: Polyacrylnitril- und Terylenfaser, Dynel (Copolymerisat aus Acrylnitril und Vinylchlorid) und Velon. Bis zu den höchsten benutzten Spannungsgefällen von einigen hundert Volt/cm erwiesen sich die Widerstände als von der Spannung unabhängig und als weitgehend frei von Polarisationseffekten. Durchweg nahmen die spezifischen Widerstände mit steigendem Wassergehalt der Fasern sehr stark ab, und zwar änderten sie sich etwa umgekehrt proportional der 7. bis 13. Potenz des Wassergehalts. Garne verhielten sich entsprechend der parallelen Lage der Einzelfasern, wie zu erwarten, wie parallel geschaltete Einzelfaserwiderstände. Auch Widerstände von Geweben besaßen die entsprechend ihrer Länge und ihrem Querschnitt zu erwartenden Werte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Rath, H., H. Meyer und H. Bierling, **Über die Einwirkung von Ketenen (Kohlensuboxyd und Carbomethylen) auf Protein-, Polyamid- und Zellulosefasern.** (Melliand Textilber. **33**, 427, 1952) (2 S.)

Über Arbeiten, die auf eine Verbesserung (Stabilisierung) oder Veränderung der Schafwolle abzielen, konnte ich zusammenfassend schon früher berichten (Kolloid-Z. **116**, 33, 1950). Inzwischen sind weitere Veröffentlichungen, z. B. H. Zahn, (Textilber. **31**, 762, 1950) u. a. auf diesem Gebiet erfolgt. Die vorliegende Arbeit gehört ebenfalls dahin. Kohlensuboxyd reagiert mit -OH, -SH u. NH_2-Gruppen, wobei Abkömmlinge der Malonsäure mit oder ohne Carboxylgruppen entstehen können. Man arbeitete im heterogenen System. Die so behandelte Wolle oder Perlon L nahm Säurefarbstoffe nicht mehr, basische Farbstoffe dagegen in erhöhtem Maße auf. Die Acetylierung von Proteinen mittels Keten, auf die in der obengenannten Zusammenfassung (S. 40) auch schon hingewiesen ist, führt im Falle der Wolle zur Acetylierung der NH_2-Gruppen und zur Veresterung der OH-Gruppen. Nach dieser Behandlung wurden von der Wolle und von Perlon L saure Farbstoffe nicht mehr aufgenommen. Perlon U dagegen, das unter üblichen Bedingungen saure Farbstoffe nicht aufnimmt, ergab jetzt mit diesen einwandfreie Färbungen. Ferner erfuhren

*) H. B. Brown, Cotton, 2. Aufl. (Inc. NewYork-London 1938) S. 38.

nach diesen Behandlungen Quellung, Filzen, Dehnung und Reißfestigkeit gewisse Änderungen. — Was den färberischen Unterschied zwischen Perlon U und L anbetrifft, so wird man daran denken müssen, daß die Polyurethane und Polyamide zwar viele gemeinsame Eigenschaften aufweisen, daß aber die ersteren infolge der Urethangruppe manchmal ganz besondere Merkmale zeigen.

Für die Konstitution der Polymerisationsprodukte des Carbomethylens und analoger Körper wird noch die in älteren Lehrbüchern sich findende Cyklobutanform angenommen, die jedoch heute durch einen Heteroring, gebildet aus 3 Kohlenstoffen und einem Sauerstoff, ersetzt wurde. Ceterum censeo, daß ein großer Teil dieser Veröffentlichung in eine chemische Zeitschrift und nur das übrige in die Textilzeitschrift gehört.

Kurt Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

Elliot, A.-Berkshire, England, **Die α-β-Umwandlung gestreckten Haares.** (Text. Res. J. **22**, 783, 1952), (4 S.)

Die α-Form wird der gefalteten Polypeptidkette, die β-Form der gestreckten Kette zugeschrieben. Verf. wendet sich gegen die Annahme, daß eine Reckung des Haares gleichzusetzen sei mit einer Streckung der Moleküle. Die Untersuchungen erfolgten mit polarisiertem Infrarot unter Benutzung derselben Proben, an denen auch Röntgendiagramme aufgenommen wurden. Haarbüschel befanden sich in einer Mischung von CCl_4 und CBr_4 in einer 0,3 mm dicken Glasküvette. Ein nach Alkali- und Dampfbehandlung um 100% gestrecktes Haar weist zwar bei gewissen Linien (z. B. 4860 cm^{-1}) Dichroismus auf, jedoch ist dieser weniger ausgeprägt als bei Naturseide. Die der β-Form entsprechenden Molekülketten sind also nicht besonders gut geordnet bzw. es ist noch ein beträchtlicher α-Anteil vorhanden. Die Röntgendiagramme stimmten mit nur zwei Ausnahmen in ihren Ergebnissen mit denen von Aston und Mitarbeitern überein. Jedoch werden die früher von andern Autoren allein aus diesen Diagrammen bezüglich der α- und β-Form gezogenen Schlüsse kritisiert, weil der amorphe Anteil nicht berücksichtigt sei.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kubu, E. T.-Princeton, N. J., **Die Spannungsrelaxation von Fasermaterialien. I. Meßgeräte und vorläufige Ergebnisse.** (Text. Res. J. **22**, 765, 1952.) (13 S.)

Beschreibung einer elektrischen Meßvorrichtung, bei der die Erzielung gleichmäßigen Arbeitens auch bei langdauernden Spannungsversuchen eine Hauptschwierigkeit war. Abgesehen von einem sämtlichen Faserarten (Wolle, Naturseide und Nylon) im wesentlichen gemeinsamen, vermutlich auf Sprengung von Wasserstoffbrücken beruhenden (zeitlichen) Spannungsabfall in Wasser, wurden bei Wolle folgende besonderen Erscheinungen beobachtet: Natriumbisulfitlösung (wie auch Lösungen von Cysteïn und Thioglykolsäure) vom p_H 6,5 verstärkt den Spannungsabfall; beim p_H 1,2 ist dieser Abfall wesentlich geringer. Wird zu der Bisulfitlösung noch Harnstoff hinzugefügt (10 molar), so ist der Spannungsabfall größer als wenn Bisulfit oder Harnstofflösung getrennt angewendet wird. — Durch Zugabe von 0,1-molarer Salzsäure wird die Spannung reversibel vermindert. — Im Falle der Lösungen von Cystein und Thioglykolsäure läßt sich das zeitliche Abklingen der Spannung durch ein Exponentialgesetz darstellen (wenn mit Wasser vorbehandelt worden ist).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kubu, E. T. und D. J. Montgomery-Princeton, N. J., **II. Kinetik der Reduktion von Wollkeratin durch Cysteïn.** (Text. Res. J. **22**, 778, 1952). (5 S.)

Es wird das zeitliche Abklingen der Spannung von gespannten Wollfasern in Abhängigkeit von Cysteinkonzentration, p_H und Temperatur untersucht und durch eine Funktion dargestellt, die formal einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Der zu Grunde liegende chemische Vorgang wird in einer Aufspaltung von Disulfid-Brücken erblickt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Elöd, E. und H. Rauch-Badenweiler, **Zur Kenntnis der Mikrostruktur von Reyon und Zellwolle.** (Melliand Textilber. **34**, 1, 1953). (11 S.)

Die Ergebnisse der von E. Elöd und Mitarbeitern entwickelten Abschälmethode werden durch mikroskopische Aufnahme starker Vergrößerung z. T. unter Benutzung der Phasenkontrastmethode, belegt, wobei acetylierte Randzone und Zellulosekern durch verschiedene Anfärbung scharf unterschieden werden. In der sich beim Naßspinnen bildenden Viskosefaser wird eine periodisch gesteuerte Koagulation angenommen und diese Annahme an Hand von Phasenkontrastaufnahmen an gequollenen Querschnitten wahrscheinlich gemacht. Die radiale Verteilung der Packungsdichte, die mittels einer Messung des Wasserquellwertes nachgeprüft wird, ergibt bei Viskosereyon und -zellwolle dichtere Packungen in den äußersten Schichten, eine weniger dichte in den darunterliegenden Schichten, woraufhin wiederum eine dichtere Schicht folgt. Die von Elöd und Mitarbeitern schon früher gefundene lockere Packung der Randzone, die durch Untersuchungen von P. H. Hermans (Kolloid-Z. **122**, 1, 1951 sowie Text. Res. J. **20**, 553, 1950) in Frage gestellt erscheinen konnte, wurde durch Behandlung der vollständig durchacetylierten Faserschnitte mit Chloroform gestützt: Im Fall der Viskosereyon geht nur der Kern in Lösung (Acetatfaser verhält sich ebenso, das Verhalten von Nylonfaserquerschnitten gegenüber Ameisensäure sowie das Verhalten der meisten Chemiefasern gegenüber geeigneten Lösungsmitteln ist ähnlich), während bei Kupferreyon der ganze Faserquerschnitt in Lösung geht. Der Knitterwinkel ist um so größer, je dicker die Mantelschicht ist. Auf die Konsequenzen, die sich aus den Unterschieden der Packungsdichte für eine sachgemäße Kunstharzeinlagerung ergeben, wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Stüpel, H., **Über neuere Ergebnisse und Probleme auf dem Gebiet synthetischer Waschmittel.** (Melliand Textilber. **33**, 1101, 1952). (4 S., 5 Diagramme)

Als man den 50. Geburtstag des „Indanthren" feierte, (s. Kolloid-Z. Juli 1952), wurde auch die Chemie der Textilhilfsmittel 50 Jahre alt. Nachdem schon K. Götze in Textilber. 33, 51, 1952 auf diese Entwicklung hingewiesen und sie beschrieben hat, führt der gleiche Anlaß in der vorliegenden Schrift zu einem Gesamtüberblick ihrer Fortschritte und wirtschaftlichen Bedeutung. In einer ersten Veröffentlichung in Textilber. **33**, 1025, 1952 werden Seife und Synthetika in ihren Anwendungsgebieten verglichen, die Waschkraft beider für Baumwolle, die Beständigkeit gegenüber hartem Wasser, Zusatz von komplexen Phosphaten, Karbonaten, Silikaten und Orthophosphaten, die schutzkolloiden Eigenschaften, Grenzflächenaktivität, Oberflächenspannung (s. Kolloid-Z. **113**, 113, 1949), Waschkraft von Seifen und von synthetischen Waschmitteln werden behandelt, ebenso wie das Schmutztragevermögen der sog. Tylose HBR. — In der vorliegenden Fortsetzung wird auf amerikanische waschkräftige Seifenpulver „built soaps" hingewiesen, die sich durch hohen Phosphatgehalt auszeichnen und gegen hartes Wasser recht beständig sind. Man konnte die niedrige kritische Konzentration der neuen Waschmittel und ihre größere Waschkraft erkennen. Die aufgebaute Seife neigt in hartem Wasser

zur Bildung von Kalkseife, was man gerade durch diese Kombination hintanhalten wollte. Aber in der Praxis waren die Ergebnisse nicht befriedigend. — Die synth. Stückseifen sind als Mischungen von Seife mit Synthetika aufzufassen. Die letzteren allein lassen sich nur schwer in Stücke umformen. Doch beweist eine deutsche Seife auf der Grundlage des Ölsäuresarkosids („Medialan"), daß das Problem gelöst werden kann. — Eingehend werden Quellung und Entfettung der Haut und die ungünstige Wirkung von C_{11}/C_{12}-Resten besprochen und auf Schutzstoffe für die Haut (rückfettende Substanzen) hingewiesen. — Der Zusammenhang zwischen Konstitution und Eigenschaften kommt für die Beurteilung der Oberflächenaktivität bzw. -spannung in Frage. Grundsätzliche Erwähnung finden der Ersatz der Carboxylgruppe durch die Sulfogruppe, die Zunahme der Waschkraft, des Schmutztragevermögens und der Schaumbeständigkeit mit steigender Zahl der CH_2-Gruppen in der Hauptvalenzkette, das Ansteigen des Netzvermögens, der Oberflächenaktivität und der Emulgierbarkeit durch Verkürzung oder Verzweigung der Hauptvalenzkette, die Beziehung des Netzvermögens zur Konstitution des hydrophoben Restes und die Trennung der Begriffe Waschaktivität und Oberflächenaktivität. Die Reihenfolge der hydrophilen Gruppen Carboxyl, Sulfat, Sulfonat, bedeutet ein Abnehmen der Waschkraft, aromat. im Kern sulfonierte Verbindungen betonen die Oberflächenaktivität, die Eigenschaften von ionogen inaktiven Mizellkolloiden hängen ab von der Zahl der Molekeln von Äthylenoxyd. An dem Ölsäuremethyltaurid (Igepon T) werden die Eigenschaften an den einzelnen Bauelementen abgeleitet. Ähnliche Eigenschaften kann man auch durch Mischung verschiedener waschaktiver Rohstoffe erzielen. Die auffallendste Steigerung der Waschkraft erreichte man durch Mischung von starken und schwachen Wäschern. Auch in bekannten Waschmitteln (z. B. Persil D) liegen derartige Mischungen vor. — Auf die Analytik kann hier nicht eingegangen werden. — Nachdem auch das schonende Waschen und das Waschen bei 50° besprochen wird, gibt der Verfasser schließlich Hinweise auf Probleme und auf die zukünftige Entwicklung. — 175 Belege aus dem Schrifttum werden angeführt.

Kurt Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Weber, F.-Wien, **Licht und die Textilveredlung. Einiges über physikalische und chemische Wirkungen von Lichtquellen.** (Melliand Textilber. **33**, 1113, 1952). (1 S.). — (Melliand Textilber. **34**, 62, 1953). (Fortsetzung 3 S.)

Nach einer Übersicht über die beabsichtigten und unbeabsichtigten physikalischen und chemischen Einwirkungen natürlichen und künstlichen Lichtes auf Textilien befaßt sich Verf. mit Schädigungen des Wollhaares, die bereits am lebenden Schaf durch die Einwirkung der Sonne auf die Haarspitzen zustandekommen und die eine ungleichmäßige Anfärbbarkeit zur Folge haben. Die Schäden beruhen vermutlich auf Photoreduktion der Cystinbrücken und lassen sich schon vor dem Färben durch Behandlung mit Salzen des radioaktiven Co 38 und Auflegen auf photographische Platten sichtbar machen. Zur Vermeidung der unegalen Färbung wird auf Zusätze zum Färbebad hingewiesen, die die Farbstoffagglomeration bremsen (Eriochromalbeize und Ammonsulfat-Vorbehandlung mit Chromacetat und Essigsäure). — Verf. weist auf gegensätzliche Wirkungen hin, die optische Bleichmittel (Weißtöner) einerseits in ungünstigem Sinn u. U. gegenüber Textilfasern (Schädigung), andererseits in günstigem Sinn (Hautschutzmittel) in Sonnencremen entfalten; er weist darauf hin, daß auch Weißtöner nach ihrer „Lichtechtheit" ausgewählt werden müssen und erwähnt Cyaninderivate, die nach Ilford besonders beständig sind, während alle Vertreter der Stilbendisulfosäureabkömmlinge wenig „lichtecht" seien, welche eine direkt an einem Benzolkern sitzende Aminogruppe aufweisen. Der schädliche Lichteinfluß während der Bleichvorgänge ist bei der Hypochlorit- und Chloritbleiche besonders zu beachten, wohingegen ihm bei der Superoxydbleiche der Wolle, Naturseide und Baumwolle geringe Bedeutung zukommt. Das Problem, unschönes Aussehen im Kunstlicht durch entsprechende Auswahl der Farbstoffkomponenten zu vermeiden, wird kritisch behandelt. Auf den von Luszczak und Zukriegel gefundenen Zusammenhang zwischen Lichtechtheitsziffer und charakteristischer Absorptionsbande bzw. Wellenlänge sowie auf mögliche Zusammenhänge mit der besonderen Lichtunechtheit mancher Farbstoffkombinationen wird hingewiesen. Schließlich werden Untersuchungsergebnisse angekündigt über neuartige Effekte beim Ausbleichen von Färbungen bei kombinierter Anwendung verschiedenartiger Lichtquellen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Patterson, D. G., E. B. Detwiler und T. J. Suen-New York, **Harze als Appreturmittel und Veredlungsprodukte.** (Modern Plastics, März **1952**, S. 151). (9 S.)

Übersicht über die Verwendung von Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen zur Verbesserung der Qualität und bestimmter Eigenschaften von Papier, Textilien und Leder.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Weatherburn, A. S. und C. H. Bayley-Ottawa, Kanada, **Die Sorption synthetischer oberflächenaktiver Verbindungen durch Textilfasern.** (Text. Res. J. **22**, 797, 1952). ($7^3/_4$ S.)

Die untersuchten wäßrigen Lösungen waren 15—20 min mit den konditionierten Fasern bei 50° bzw. 70° C in Berührung. Geprüft wurden Baumwolle, Viskose, Acetat, Nylon und Wolle, kationaktive, anionaktive sowie nichtionisierte Verbindungen in Konzentrationen von 0,1—10 Mol/Liter. Kationaktive Stoffe werden am stärksten von Wolle aufgenommen; es folgen Viskose, Acetat, Baumwolle und Nylon, auch anionaktive Verbindungen werden am stärksten von Wolle aufgenommen, es folgen Nylon, Acetat, Viskose und Baumwolle. Die nichtionisierten Verbindungen werden dagegen im allgemeinen am stärksten von Baumwolle aufgenommen, es folgen Acetat, Viskose, Nylon und Wolle. Von den Alkylsulfaten werden diejenigen mit 16-C-Atomen von Viskose bevorzugt aufgenommen; dieses Maximum wird durch Natriumsulfatzusatz zur Verbindung mit 14-C-Atomen verschoben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Smith, A. S.-Univ. Notre Dame, Indiana, USA, **Bewertung der Messungen der Extraktionsausbeute.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 421, 1952). ($4^1/_4$ S.)

Verf. stellt an Hand von Versuchen eine empirische Gleichung auf, die die Ausbeute einer Fettextraktion wiedergibt. Verschiedenes Untersuchungsmaterial und verschiedene Extraktionsmethoden wurden studiert. Die in der Gleichung vorhandene Konstante ist proportional der Diffusionsfähigkeit des Öls und des Lösungsmittels im Material, sie ist abhängig von der Temperatur, von der Viskosität des Öl-Lösungsmittelgemisches und von der Größe und Dichte des Materials. Die Wirkung verschiedener Lösungsmittel ist durch verschiedene Lösungskraft zu erklären. Die mathematische Entwicklung der Gleichung entnehme man dem Original.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Faltings, V.-Hamburg. **Eine Anwendung der natürlichen ^{14}C-Aktivität in der Lebensmittelchemie.** (Angew. Chem. **64**, 605, 1952). (2 S.)

Biologischer Kohlenstoff ist infolge der bei der Assimilation aufgenommenen $^{14}CO_2$ schwach radioaktiv. Im fossilen Kohlenstoff ist aller ^{14}C zerfallen, sodaß durch Aktivitätsmessungen Altersbestimmungen möglich sind. Ebenso lassen sich natürliche und synthetische Produkte unterscheiden. Wegen der geringen Intensität und der Weichheit der β-Strahlung wurde ein besonders empfindliches Zählrohr mit Verstärker konstruiert. Die Höhenstrahlung und die γ-Aktivität der Umgebung müssen wegen des verursachenden Leereffektes ausgeschaltet werden. Aus den untersuchten Verbindungen wurden gasförmige Kohlenwasserstoffe hergestellt, die in das Zählrohr eingebracht wurden. Mit einiger Genauigkeit ließen sich die Mischungsverhältnisse von synthetischer und Gärungsessigsäure ermitteln. Gleich gut waren die Ergebnisse zur Feststellung des Anteiles von synthetischem und Gärungsalkohol in Mischungen. Bei der alkoholischen Gärung tritt eine Anreicherung des ^{14}C ein; der Separationsfaktor S müßte zwischen 0,97 und 1,07 liegen. Eine genauere Messung ist z. Zt. noch nicht möglich.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Heidebroek, E.-Dresden, **Das Verhalten von zähen Flüssigkeiten, insbesondere Schmierflüssigkeiten, in engen Spalten.** (Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig **97**, 6, 1950). (39 S., 24 Abb.)

Verf. gibt eine Zusammenfassung der meist in seinem Institut entwickelten Prüfverfahren und ihrer Ergebnisse: Federreibungswaage (Tränkner): Kleinste Schleichgeschwindigkeiten, Übergang in die Grenzreibung. — Bewegungsvorgänge, bei denen gleitende Flächen sich auch periodisch nähern und entfernen (Wälzlager, Zahnräder, Steuerungsnocken, Kolben in Zylindern): Abreißprüfgerät (Pietsch) — Kleinste Schichtdicke eines Öles im Zwischenraum fester Flächen, aus dem es frei herausfließen kann (1 bis 8 μ-meter), wesentlich für die „Abreißzähigkeit", neben gewöhnlicher Viskosität und Apparatkonstanten: Interferenzstreifenapparatur (Frau v. Schieszl). — Zahnradprüfgerät (Dietrich und Pietsch). — Verschleißprüfgerät (in Anlehnung an Eichinger). — Mechanische Alterung von Ölen (F. W. Häußler). Siehe auch folgende Referate und Buchbespr. Häußler auf S. 49.

J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Heidebroek, E.-Dresden, **Über die Beziehungen zwischen Schmierung und Verschleiß bei geschmierter Gleitreibung** (Dto. Ber. **98**, H. 2, Akademie Verl. Berlin 1950). (36 S. 5 Abb.) (in 2. Aufl. Berlin 1952).

Zu unterscheiden: Innere Flüssigkeitsreibung ohne und mit Grenzflächenwirkung, d. i. „Grenzreibung", sowie „Kontaktreibung". Nur letztgenannte sind mit „Verschleiß" verbunden, der anhand von Ergebnissen mit bekannten Verschleißprüfgeräten praktisch anhand molekularer Vorstellungen theoretisch erörtert wird. Viele Prüfgeräte arbeiten nur im Bereich des „Einschleifens" (relativ grobe Oberflächeneingriffe) oder bewirken sehr raschen Verschleiß (fast spanabhebende Verformung); das erschwert Beurteilung der verschleißvorbeugenden oder -vermindernden Eigenschaften von Schmierstoffen. Dagegen gestatten die Geräte nach Eichinger und Skoda-Sawin den „stationären Abrieb" deutlich getrennt vom „Verschleiß des Einlaufens", gut zu messen.

J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Heidebroek, L.-Dresden, **Die Beziehung zwischen Härte Schmierung und Verschleißfestigkeit.** (Dto. Ber. **100**, H. 4. Akademie Verl. Berlin 1952). (40 S. 10 Abb.)

Trotz neuerer exakter Bemühungen (Holm, Moore, Riebensahm) ist die „Härte" als „Konstante" eines Werkstoffes ein physikalisch vieldeutiger Begriff und samt ihrer Prüfung auf Konventionen angewiesen. Fragwürdig werden sie, wo Oberflächenhärtung zum Zweck der Verschleißminderung geprüft und ihr voraussichtlicher Erfolg vorhergesagt werden soll. Verf. hält Feinschliff, Hochglanzpolitur und Kaltverfestigung der Oberflächenstruktur im „Einlaufen" für wesentlicher, namentlich bei Zahnrädern, die ausführlicher besprochen wobei er sich gegen neuere Irrtümer und irreführende Begriffe („Wälzfestigkeit") wendet und Erfahrungen der Wälzlagerindustrie heranzieht.

J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Bowden, F. P., Research Lab. Physics and Chemistry of Surfaces, Cambridge, **Einfluß von Oberflächenfilmen auf die Reibung fester Stoffe.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn. **18**, 116, 1952, 127). (11 S. 14 Abb. 6 Tab.)

Hier von Heidebroek (s. vorst. Refe) für Deutschland nach dem Kriege vermißte Kolloid- und Grenzflächen-Grundlagenforschung. Vakuumentgaste Metalle: Reibungskoeffizienten μ um 100, gewöhnlich gesäuberte um 1, mit Grenz ($\hat{=}$„Epilamen-") Schmierung um 0,1. Herabsetzung auf rd. 1 (Verhindern der Verschweißungen) bereits durch O_2, H_2O, Fettsäuredämpfe, Cl_2, H_2S; nicht H_2. Sulfidfilme beständig bis 800° C. Diamant, Graphit: nach Entgasung μ um 0,5, mit Spuren Luft O_2, H_2O um 0,1. Polyäthylen: ebenfalls μ rd. 0,1; dagegen Polymerpunkte mit Seitenketten (Styrol, Methylmetacrylat) μ bis 0,8. Bei Oxyd-, Sulfid- usw. Filmen, wie bei eigentlichen Schmierfilmen neben der Haftfestigkeit (Chemosorption!) Vermeiden von Sprödigkeit (größerer Härte als Grundmetall) und fester Zustand wichtig. Am Schmelzpunkt sprungweise Reibungszunahme. Für Verschleißfrage wertvoll Messung übertragener Metallmasse (gleichartige Metalle: Kaltverhärtung der Verschweißstellen, 10^2fach wie bei ungleichartigen) an radioaktiven Oberflächen. Nimmt bei Filmschmierung sehr viel stärker als Reibung ab, bei μ um 1 noch 10^4 bis 10^2fach wie bei $\mu \leq 0{,}1$. Gilt auch hinsichtlich störenden Einflusses von Temperaturerhöhung auf Festigkeit und Ordnung der Filme. — Versuche synthetischer Gleitwerkstoffe: Tränkung durch filmbildenden Kunststoff sehr kleiner Reibung (Polytetrafluoräthylen), Sulfidierung (von Molybdän).

J. L. v. Eichborn (Göttingen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 10 *April 1953*

Tagungen und Kongresse

Die Faraday Society feierte ihr 50-jähriges Jubiläum auf einer Tagung vom 16.–18. 4. 1953 in London mit dem Thema „Gleichgewichtseigenschaften von Lösungen der Nichtelektrolyte".

Die Stärke-Tagung der Arbeitsgemeinschaft für Getreideforschung fand vom 21.–23. 4. 53 in Detmold statt.

Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft veranstaltet ihre Kautschuk-Tagung vom 7.–9. 5. 1953 in Goslar/Harz.

Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft hält ihre 27. Glastechnische Tagung ab vom 12.–13. Mai 1953 in Freiburg im Breisgau.

Die Deutsche Kohlenbergbauleitung veranstaltet eine technische Tagung des westdeutschen Kohlenbergbaus vom 9.–10. Juni 1953 in Essen, Städt. Saalbau.

Die Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie hält ihre Jahrestagung vom 16. bis 18. September 1953 in Innsbruck ab.

Der für den 14. April 1953 angekündigte Clausthaler Chemie-Tag und die Gedächtnisfeier zum 100-jährigen Todestag von Gmelin fiel aus.

Eingeladen

Prof. Dr. Dr. h.c. Kurt Alder, Köln, wurde zu einer Vortragsreise nach Madrid eingeladen.

Prof. Dr. Karl Freudenberg, Heidelberg, wurde zu Vorträgen über seine Arbeitsgebiete nach Barcelona eingeladen.

Prof. Dr. F. A. Henglein, Karlsruhe, wurde zu Gastvorlesungen nach Istambul eingeladen.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster, weilte im Februar im Auftrage des Türkischen Hygiene-Ministeriums in der Türkei.

Prof. Dr. B. Helferich, Bonn; Prof. Dr. Th. Schmidt, Heidelberg; Prof. Dr. F. Weygand, Heidelberg; Prof. Dr. F. Michael, Münster, nach London zur Teilnahme am Symposion über Zuckerchemie.

Ernannt

Privatdozent Dr. H. W. Bersch wurde zum apl. Professor an der TH Braunschweig ernannt.

Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Direktor des MPI für Physikal. Chemie, Göttingen, wurde zum Honorarprofessor an der Universität Göttingen ernannt.

Prof. Dr. Wolf von Engelhardt wurde zum Honorarprofessor an der Universität Göttingen ernannt.

Dr.-Ing. H. Erdmann zum Dozenten für Gerbereichemie und Kolloidchemie an der TH Darmstadt.

Privatdozent Dr. R. Hüttel zum apl. Professor für Chemie an der Universität München.

Dr. G. Schramm, Abteilungsleiter am MPI für Biochemie Tübingen, wurde zum apl. Professor ernannt.

Privatdozent Dr. R. Springer, München, wurde zum apl. Professor für Pharmazie und Lebensmittelchemie ernannt.

Berufen

Prof. Dr.-Ing. Bodo von Borries, Direktor des Rhein.-Westfäl. Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf, hat den ao. Lehrstuhl für Feinmechanik und Elektronenoptik an der TH Aachen übernommen.

Prof. Dr. L. Horner, Frankfurt, erhielt einen Ruf als planmäßiger ao. Professor für organische Chemie an die Universität Mainz.

Dr. R. Landsberg, Greifswald, erhielt eine Dozentur für Physikal. Chemie.

Prof. Dr. F. Weygand, Heidelberg hat den Ruf als planmäß. Extraordinarius an der Universität Tübingen angenommen.

Ehrungen

Bergwerksdirektor Dr. H. Broche, Essen-Karnap, erhielt von der TH Darmstadt die Würde eines Dr.-Ing. E. h. verliehen.

Prof. Dr. A. Butenandt wurde der Paul-Ehrlich-Preis verliehen.

Prof. Dr. Goldschmidt, Dr. phil., Dr. rer. nat. h.c., Dr.-Ing. E.h., Generaldirektor der Th. Goldschmidt AG Chemische Fabriken Essen, der am 11. 3. 1953 seinen 70. Geburtstag beging, wurde die Carl Duisberg-Plakette überreicht. Außerdem erhielt er das

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik, die Ernennung zum Professor durch die Landesregierung Nordrhein-Westfalen, die Ernennung zum Dr.-Ing. E. h. der TH Hannover, zum Ehrensenator der TH Darmstadt, zum Ehrenpräsidenten der Industrie- und Handelskammer Essen, zum Ehrenmitglied des Verbandes der Chemischen Industrie.

Dipl.-Ing. F. Jähne, Direktor i. R., wurde von der TH München der Dr.-Ing. E. h. verliehen.

Dr.-Ing. W. Klauditz, Direktor des Instituts für Holzforschung, Braunschweig, wurde das Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik überreicht.

Dipl.-Ing. E. O. Kramer, Berlin-Dahlem, wurde das Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik verliehen.

Prof. Dr. H. Rein, Heidelberg, wurde von der Medizin. Fakultät der Universität Göttingen die Würde eines Dr. med. h. c. verliehen.

Gedenktage

Dr. Friedrich Boedecker, Chefchemiker der Fa. Riedel-de Haen AG Berlin-Britz, beging am 27. 3. 1953 seinen 70. Geburtstag.

Direktor Günther Franz, Geschäftsführer der Quarzlampen GmbH. Hanau, vollendete am 9. 3. 1953 sein 60. Lebensjahr.

Direktor Christian Gapp von der Firma Koppers GmbH., Essen, feierte am 17. 3. 1953 sein 40-jähriges Dienstjubiläum.

Prof. Dr. Hermann Weyland, Abteilungsvorstand der Farbenfabriken Bayer, feierte am 25. 3. 1953 seinen 65. Geburtstag.

Verstorben

Prof. Dr. W. D. Bancroft, Cornell-Universität, am 7. 2. 1953 im Alter von 85 Jahren.

Prof. Dr. Johann Böhm, Mitglied der CS-Akademie der Wissenschaften, bekannt durch seine Röntgenanalysen von Kolloiden, am 27. 11. 1952.

Neue Mitglieder

Dr. C. Müller von Blumencron, Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, Urfeld, Post Wesseling, Bezirk Köln, Haus Eichholz.

Prof. Dr. Kurt Brass, Lindenhof, Lindau/Bodensee 4.

Dipl. Chem. P. Colomb, Zürich, Griesernweg 37.

Dr. phil. Herbert Corte, in Firma Permutit AG, Berlin-Schmargendorf, Auguste-Victoria-Str. 62.

Privatdozent Dr. Joh. F. Ehlers, Berlin-Zehlendorf, Am Wieselbau 9.

Dr.-Ing. Max Eitel, Esslingen/Neckar, Flandern-Straße 8.

Dipl.-Ing. Th. Fasol, Regensburg, Dörnberg Palais.

Dr. Feuchter, Fabrikdirektor a. D., Wuppertal-Barmen, Scharpenacker Weg 9.

Prof. Dr. Martin H. Fischer, Universität Cincinati, 107 Physics Building, Cincinati 21, Ohio.

Prof. Dr. Wolfgang Flaig, Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Biochemie des Bodens, Braunschweig, Bundes-Allee 50.

Prof. Dr. Dr. A. W. Forst, München O 27, Schönberg Str. 12, Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität.

Dr. Erich Förster, beratender Chemiker, Bad Meinberg/Lippe, Schanzenberg 34.

Gelsenkirchener Bergwerks AG, Bergwerksdirektor Dr. Busch, Essen, Rosastr. 2.

Dr. Hans Germar, in Firma Gottfried Hagen, Köln-Nippes, Gustav-Nachtigal-Str. 10.

Dozent Dr. med. habil. Hans Gohr, Köln, Universitätskrankenanstalt Lindenburg.

Dr. Otto Grosskinsky, Gesellschaft für Kohletechnik, Dortmund-Eving, Deutsche Straße 26.

Dr. Wilfried Herr, Max-Plank-Institut, Mainz, Saar-Straße 19.

Dr. Helmut Herminghaus, Herdecke-Ruhr, Goethestraße 12.

Dr. Fritz Keil, Forschungsinstitut für Zementindustrie, Düsseldorf, Eckstraße 17.

Klebchemie GmbH, Ebenhausen über Ingolstadt (Donau).

Prof. Dr. Gustav Klein, Zell-Harmersbach/Baden, Hauptstraße 48.

Dr. Dr. Wolfgang Koeck, Frankfurt/Main, Nesenstraße 10.

Dr. Hans-Heinrich Koppers, Heinrich Koppers GmbH. Essen, Moltkestraße 29.

Prof. Dr. Hans Kühl, Berlin-Lichterfelde, Karwendelstraße 41.

Dr. Hermann Lange, Düsseldorf 10, Heideweg 32.

Siegfried H. Mull, Wolfenbüttel, Frankfurter Str. 5.

Prof. Dr. Ir. F. J. Nellensteyn, Direktor des Rijksbouwlaboratorium, s'Gravenhage, Badhuiskade 21.

Dr. Luise Pieper, Markoldendorf, Kreis Einbeck, ab 1. 5. 53 neue Anschrift: Göttingen, Goetheallee 14/I.

Prof. Dr. B. Rajewsky, Max Planck Institut für Biophysik, Frankfurt/Main-Süd, Forsthausstraße 70.

Dr. Wilhelm Roselius, HAG-Aktiengesellschaft, Bremen, Hagstraße.

Dr. F. Sartorius, Rauschenwasser über Nörten-Hagenberg.

Prof. Dr. Gg. R. Schultze, Hannover, Mendelssohnstraße 51.

Dr. sc. nat. Richard Schulz, Bielefeld, Wertherstraße 126.

Günther Wagner Pelikan Werke, Hannover.

Dr. Erwin Wiedemann, Riehen bei Basel, Heubenstraße 5.

Dr. Heinrich Wetzel, Meppen/Ems, Schafstrift 19; in Firma Gewerkschaft Elwerath.

Prof. em. Ing. P. Willems, Chem. Technol. u. Biol. Forschung, Solothurn, Rötiquai 40.

Dr. Gustav Wilmanns, Schönberg im Taunus, Im Eichbühel 8.

Dr. Karl Wolf, Heidelberg, Scheffelstraße 2.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Prof. Dr. H. Thiele

Soeben erschien:

AUFGABENSAMMLUNG

Zur Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von Dr. Ing. **Werner Matz,** Frankfurt/Main-Höchst

XII, 138 Seiten mit 100 gelösten Aufgaben und 29 Abb., brosch. DM 16,– gebd. DM 18,–

Die soeben erschienene Aufgabensammlung ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, zu dem in der Thermodynamik vorgetragenen Stoff eine Anwendung der Theorie an praktischen Beispielen zu zeigen. Es ist im allgemeinen nicht möglich, trotz gründlichen Studiums irgendeines thermodynamischen Problems aus der Verfahrenstechnik sofort ganz allgemein die Nützlichkeit der vorgetragenen Lehre für technisch wichtige Aufgaben der Industrie zu erkennen. Diese besondere Betrachtungsweise soll in den hundert gestellten Aufgaben eingeübt werden und der Blick für die Anwendung der Thermodynamik soll dadurch geschärft werden. Die Sammlung bringt eine wohl erwogene Auslese von sowohl leichten als auch schweren und sehr schweren Aufgaben, deren Lösungen in ganz einfacher und ausführlicher Weise vorgetragen werden. Auch in der Aufgabensammlung ist der Stoff nach denselben Gesichtspunkten geordnet wie im Hauptbuch, so dass sich der Inhalt in sechs Kapitel einteilen lässt. Der oberste Grundsatz bei der Abfassung der Aufgabensammlung war es, möglichst solche Aufgaben ausführlich zu behandeln, die in der Industrie häufig an den Betriebsingenieur und den Betriebschemiker herantreten, aber meist aus Mangel an Zeit nicht erschöpfend genug behandelt werden können.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" eine wertvolle Bereicherung erfahren. ***Chemisches Zentralblatt***

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet. ***Chemische Technik***

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben. ***Textil-Praxis***

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial. ***Melliand Textilberichte***

Eine wertvolle Neuerscheinung, die viel Neues bietet und die große Erfahrung des Verf. verrät. Der Griffel des Praktikers schreibt hier nicht trockenen Wissensballast, sondern verbriefte Praxis. Die Anschaffung lohnt nicht nur für den Faserchemiker, sondern auch für zahlreiche andere Disziplinen. ***Chemiker-Zeitung***

Für die Mitarbeiter der Gummi-Industrie hat dieses Buch allgemein informatorischen Wert, insbesondere für die, die sich für die Herkunft der einzelnen Kunstfasern interessieren. ***Kautschuk und Gummi***

Das Werk ist jedem Zellstoff- oder Kunstseidenchemiker, aber auch den Fachkollegen der Veredlungsindustrie als kurze wertvolle Übersicht zu empfehlen. ***Österreichische Chemiker-Zeitung***

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

Einführung in die Stöchiometrie

Von

Dr. Paul Nylen
Professor d. Techn. Hochschule
Stockholm

Dr. Nils Wigren
Rektor d. Staatl. Gymnasiums
Visby

5. und 6. durchgesehene und vermehrte Auflage

XII, 218 Seiten, 2 Abb. mit 535 Aufgaben und Lösungen
mit einsteckbarer vierstelliger Logarithmentafel (1952).
Preis: Karton. DM 12,—

Die vorliegende Veröffentlichung ist eine Neuauflage des schwedischen Buches „Elementära Kemiska Räkneuppgifter". Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen Erläuterung derjenigen Begriffe und Gesetze, auf welche sich die Lösung der zugehörigen Aufgaben gründet; im Anschluß daran werden durch die Behandlung typischer Beispiele diese Begriffe und Gesetze dem Verständnis näher gebracht. An Hand von Aufgaben, deren Lösungen auf den letzten Seiten des Buches angegeben sind, kann der Lernende in der Bearbeitung ähnlicher Probleme noch weitere Übung erlangen. Dieses Lehrbuch des elementaren chemischen Rechnens kann allen Hochschulstudierenden der ersten Semester, Chemotechnikern und Laboranten wärmstens empfohlen werden; die klare und pädagogisch sehr geschickte Darstellung ermöglicht ein instruktives und gleichzeitig intensives Bekanntwerden mit den wichtigsten chemischen Grundgesetzen. ***Zeitschrift für Naturforschung***

Wegen der Klarheit der Darstellung, der vielen ausführlichen Beispiele und der großen Zahl der Aufgaben ist das Buch für die Schule sehr zu empfehlen.
Praxis der Physik, Chemie und Photographie

Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen Zusammenfassung der Begriffe und Gesetze, auf die sich die Lösung der anschließenden Aufgaben gründet. Die letzten 50 Seiten enthalten die Lösungen der gestellten Aufgaben und kurzen Anleitungen zu den Berechnungen. Wer alle Aufgaben richtig löst, hat die wesentlichsten Grundlagen der Chemie verstanden. ***Kosmos***

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände: 16, 81, 82, 83, 85, 86, 88, 89, 91–95

Kolloid-Beihefte
Bände: 7, 51, 52, 53

Angebote erbeten an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des
Verlags Chemie, G. m. b. H.
Weinheim/Bergstraße
betr. Frommherz und King
„Englische und deutsche chemische Fachausdrücke"
bei, den wir unseren Lesern zur besonderen Beachtung empfehlen